
SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868



ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

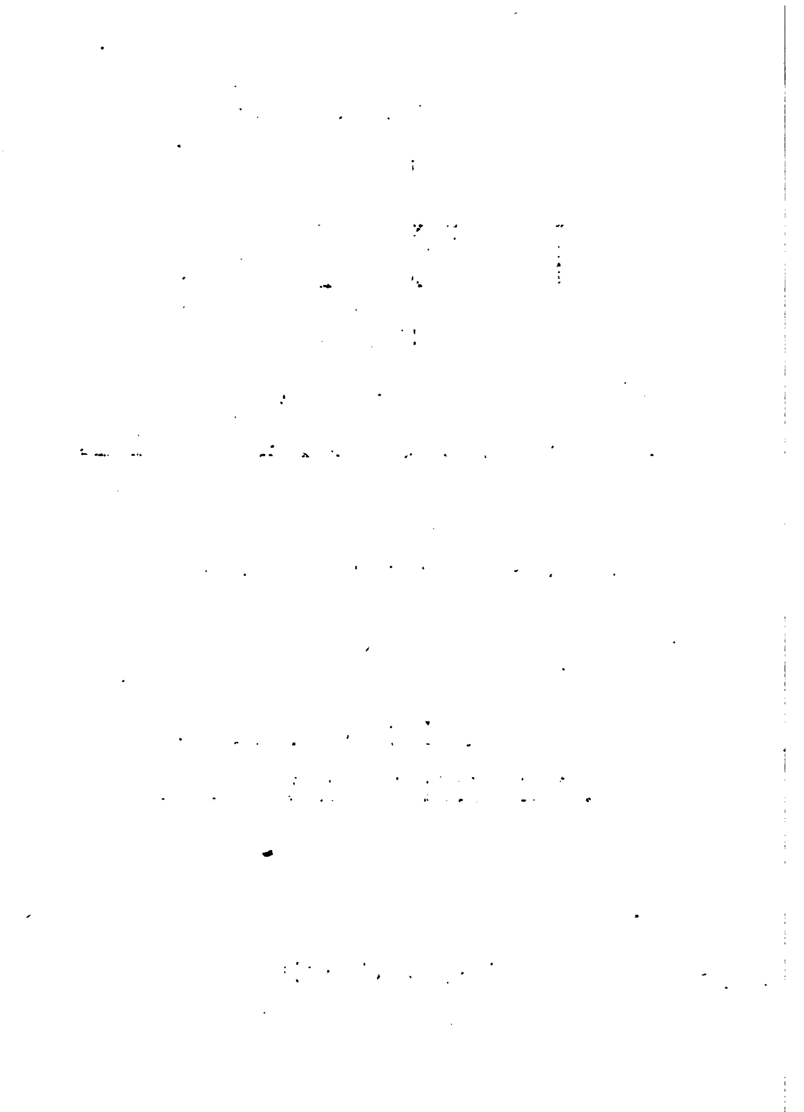
HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

F. WÖHLER, J. LIEBIG, H. KOPP,
E. ERLENMEYER, J. VOLHARD.

BAND CLXIII.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1872.



ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

F. WÖHLER, J. LIEBIG, H. KOPP,
E. ERLENMEYER, J. VOLHARD.

NEUE REIHE. BAND LXXXVII.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1872.

Inhaltsanzeige des CLXIII. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Salkowski, Dr. H., über die Chrysanissäure 1

Knapp, Carl, über den Einflufs der Kali- und Natronsalze auf die Alkoholgährung 65

Maly, R., Untersuchungen über die Gallenfarbstoffe. Dritte Abhandlung : Umwandlung von Bilirubin in Harnfarbstoff . . 77

Linnemann, Ed., vorläufige Mittheilungen 95

Liebermann, C. und **van Dorp, W. A.**, Beiträge zur Kenntnifs des Cochenillefarbstoffs 97

Beilstein, F. und **Kuhlberg, A.**, Untersuchungen über Isomerie in der Benzoëreihe. Vierzehnte Abhandlung : Ueber Zimmtsäure und Metanitrobenzoësäure 121

Friedel, C., über ein Siliciumsubchlorür 144

Troost, L. und **Hautefeuille, P.**, über Subchlorüre und Oxychlorüre des Siliciums 146

Schwanert, H., Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald. 82. Ueber Bestimmung der Harnsäure 153

Struve, Heinrich, über die Einwirkung des activen Sauerstoffs auf Pyrogallussäure 160

Stenhouse, J., Beiträge zur Geschichte des Orcins. Ueber Chlor- und Bromsubstitutionsproducte des Orcins 174

Derselbe, über Fucusol 185

Ditte, A., über Darstellung und Eigenschaften eines Schwefelselens 187

Smith, J. Lawrence, über Wasserbäder mit constantem Niveau 191

Seite

Zweites Heft.

Franchimont, A. und Zincke, Th., über Hexylalkohol aus Heracleumöl und die aus ihm dargestellte Capronsäure . . . 193
Schiff, Hugo, über Gallussäure und Gallussäureäther . . . 209
Derselbe, über Anhydride der Salicylsäure 218
Derselbe, über die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf einige Säuren 229
Kullhem, H. A., über eine neue Nitrosäure 231
Jarisch, Adolf, Untersuchungen über die anorganischen Bestandtheile des Blutes 236
Wöhler, F., Analyse des Meteoreisens von Ovifak in Grönland 247
Pierre, J. und Puchot, E., Untersuchungen über die Producte der Destillation der Gährungsalkohole 253
Barth, L., Notiz über das Tyrosin 296

Drittes Heft.

Schreder, Dr. J., über ein neues Derivat der Styphninsäure . 297
Baumann, Dr. E., über einige Vinylverbindungen 308
Wreden, Felix, zur Kenntniſs der Camphersäure 323
Graebe, C. und Glaser, C., über Carbazol 343
Graebe, Carl, über die Dampfdichten einiger hochsiedender aromatischer Verbindungen 361
Linnemann, Eduard, vorläufige Mittheilungen 369
Priwoznik, E., über die Veränderung einer Bronze durch langes Liegen in der Erde 371

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CLXIII. Band.

Ueber die Chrysanissäure;

von Dr. *H. Salkowski.*

(Eingelaufen den 15. März 1872.)

Die Chrysanissäure wurde von Cahours *) im Jahre 1849 entdeckt und nach ihrer schön goldgelben Farbe so benannt. Er erhielt sie durch Behandlung der Nitroanissäure mit rauchender Salpetersäure und trennte sie von dem gleichzeitig hierbei in reichlicher Menge entstehenden Di- und Trinitroanisol durch Ammoniak. Cahours folgerte für die Chrysanissäure aus seinen Analysen der freien Säure, des Ammoniak- und Silbersalzes, sowie ihres Aethyläthers die Formel $C_{14}H_5N_3O_{14}$, oder mit Benutzung der heute gebräuchlichen Atomgewichte $C_7H_5N_3O_7$, und betrachtete sie, da sie das Verhalten einer einbasischen Säure zeigte, als methylirte Pikrinsäure :

$$C_7H_5N_3O_7 = C_6H(CH_3)(NO_2)_3OH.$$

Wenn diese Formel der Chrysanissäure für die Erklärung ihrer Entstehung aus Nitroanissäure auch Schwierigkeiten bot, so genügte sie doch vollständig zur Erklärung ihres Verhaltens als Säure; der Charakter des Phenolwasserstoffs erschien hier

*) Ann. chim. phys. [3] 27, 454; diese Annalen 74, 308.

durch den Eintritt dreier Nitrogruppen in gleicher Weise verändert, wie in der Pikrinsäure.

Als dann später von Fairlie *) durch Behandlung von Cressol aus Steinkohlentheer mit Salpetersäure ein *Trinitrocressol* erhalten wurde, welches L. Duclos **) genauer untersuchte, sprach Kolbe ***) die Vermuthung aus, dafs dasselbe mit der bereits länger bekannten Chrysanissäure, deren gleiche Zusammensetzung jenen Chemikern entgangen zu sein scheint, identisch sei.

Beilstein und Kellner †) wiesen in einer späteren Abhandlung darauf hin, dafs der angenommenen Identität beider Substanzen die thatsächliche Grundlage noch fehle; aber ihre zu dem Zweck, diese Grundlage zu schaffen, unternommene Arbeit hatte das Resultat, dafs hier weder eine Identität, noch auch überhaupt eine Isomerie vorliege. Sie fanden vielmehr die Zusammensetzung der Chrysanissäure der Formel $C_7H_5N_3O_6$ entsprechend, welche sich von der Cahours' durch einen Mindergehalt von einem Atom O unterscheidet. Beilstein und Kellner stellten verschiedene Derivate der Chrysanissäure dar, auf welche ich weiter unten zurückkomme, und wiesen ihre Verschiedenheit von dem gleich zusammengesetzten *Trinitrotoluol* nach, welches Wilbrand ††) zu diesem Zwecke darstellte. Für die Erklärung der Constitution der Chrysanissäure ergaben sich indessen aus ihren Versuchen keine genügenden Anhaltspunkte, und die von Beilstein und Kellner aufgestellte Formel $C_7H_5(NO_2)_3$, welche die Chrysanissäure als isomer mit Trinitrotoluol erscheinen liefs, war wenig geeignet, das Verhalten derselben zu erklären.

*) Diese Annalen **92**, 319.

) Daselbst **109, 141.

***) Lehrbuch der organischen Chemie **2**, 145.

†) Diese Annalen **128**, 164.

††) Daselbst **128**, 178.

Darauf veröffentlichte Erlenmeyer *) im Anschlufs an ein Referat über die erwähnte Arbeit von Beilstein und Kellner seine Ansicht über die Constitution der Chrysanissäure, dahin gehend, dafs dieselbe dem *Nitroform* von Schischkoff, welches sich auch wie eine Säure verhält, an die Seite zu stellen und als diesem analog constituirt zu betrachten sei; jedoch gab Erlenmeyer einer anderen Formel des Nitroforms, als sie von Schischkoff gebraucht war, den Vorzug, indem er in demselben nicht drei, sondern nur zwei Nitrogruppen annahm und es als Abkömmling der Salpetersäure betrachtete. Folgende Formeln drücken diefs aus :

Salpetersäure NO_2, OH

Nitroform $NO[C(NO_2)_2]''$, OH.

Die Chrysanissäure erhielt dann die analoge Formel :

$NO[C_7H_4(NO_2)_2]''$, OH,

welche in der That im Stande war, die sauren Eigenschaften derselben befriedigend zu erklären. Allein abgesehen davon, dafs auch diese Formel von der Bildungsweise der Chrysanissäure keine Rechenschaft zu geben vermochte, mufste sie schon deshalb unwahrscheinlich erscheinen, weil die ihr zu Grunde liegende Anschauung von der Constitution des Nitroforms mit den Thatsachen nicht wohl in Einklang zu bringen war. Vielmehr war es, falls die Chrysanissäure sich überhaupt dem Nitroform an die Seite stellen liefs, wahrscheinlicher, dafs auch sie drei Nitrogruppen enthalte, von denen wenigstens eine ein Wasserstoffatom der Methylseitenkette ersetzte und dadurch einem anderen Wasserstoffatom derselben einen metallähnlichen Charakter ertheilte.

Von diesen Gesichtspunkten aus unternahm ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Kekulé eine erneute Untersuchung

---

*) Zeitschrift für Chemie 1868, 665.

der Chrysanissäure, welche wesentlich den Zweck hatte, die Constitution derselben aufzuhellen.

Das Resultat dieser Untersuchung, welche im chemischen Institut zu Bonn angefangen und in dem hiesigen Universitätslaboratorium beendigt wurde, hat zu der unerwarteten Folgerung geführt, dafs die Chrysanissäure einfach als *Dinitroamidobenzoësäure* von der Formel :

$$C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)CO_2H$$

zu betrachten ist, und zwar als diejenige Modification, welche bezüglich der gegenseitigen Stellung der Amido- und Carboxylgruppe in die *Parareihe* gehört. Dafs der Chrysanissäure diese Formel zukommt, wird durch folgende Reactionen bewiesen :

1) Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure geht sie in eine um O_4 ärmere und um H_4 reichere Substanz über, sie enthält also zwei Nitrogruppen.

Die so erhaltene Substanz von der Formel einer *Triamidobenzoësäure* $C_6H_2(NH_2)_3CO_2H$ bildet mit Säuren wohl charakterisirte Salze, aber sie zeigt auch noch das Verhalten einer Säure. Sie zersetzt sich beim Erhitzen in Kohlensäure und einen basischen Körper von der Zusammensetzung des Triamidobenzols.

2) Durch Einwirkung von starker Chlorwasserstoffsäure bei höherer Temperatur geht die Chrysanissäure in *Trichlorbenzoësäure*, $C_6H_2Cl_3 . CO_2H$ über. Da die Carboxylgruppe bei dieser Reaction nicht entstehen kann, so mufs sie schon in der Chrysanissäure vorhanden sein, wofür auch die Eigenschaften des vorigen Productes sprechen.

Die Reaction ist das erste Beispiel einer Ersetzung von Nitro- und Amidogruppen durch Chlor; ich bin damit beschäftigt, analoge Fälle zu sammeln.

3) Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine heifse wässerige Lösung der Chrysanissäure wird die Amido-

gruppe in die Hydroxylgruppe übergeführt; es entsteht eine *Dinitrooxybenzoësäure,* $C_6H_2(NO_2)_2OH.CO_2H$.

4) Dieselbe Umwandlung erleidet die Chrysanissäure bei Einwirkung ätzender Alkalien. Es entwickelt sich hierbei Ammoniak. Der Diäthyläther der so entstehenden Oxysäure, $C_6H_2(NO_2)_2OC_2H_5.CO_2C_2H_5$, giebt bei der Behandlung mit Ammoniak wieder Chrysanissäure.

Diese Reactionen sind für die oben aufgestellte Formel beweisend.

Erinnert man sich der Bildungsweise der Chrysanissäure, so wird das Ergebnifs, dafs sie eine Amidosubstanz ist, nur verständlich durch die weitere und auch erst nach Ermittelung ihrer Constitution aufgefundene Thatsache, dafs die Chrysanissäure *nicht direct* bei der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf Nitroanissäure entsteht, sondern *erst bei der Behandlung* des bei dieser Reaction erhaltenen Productes *mit Ammoniak*; dieses Product enthält nämlich *Dinitroanissäure,* welche nach der Gleichung

$$C_6H_2(NO_2)_2OCH_3.CO_2H + NH_3 = C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)CO_2H + HOCH_3$$

in Chrysanissäure übergeht; eine Reaction, die, wie ich gefunden habe, bei mehrfach nitrirten Derivaten des Benzols eine sehr allgemeine ist. Aus derselben geht zugleich hervor, dafs die Amido- und Carboxylgruppe in der Chrysanissäure dieselbe gegenseitige Stellung einnehmen, wie die Seitenketten der Anissäure, d. h. die Parastellung.

Ich wende mich nun zur Beschreibung meiner Versuche *).

---

*) Die Temperaturangaben im Folgenden sind, wo es nicht besonders bemerkt ist, nicht corrigirt, und beziehen sich, sofern sie unter 250° liegen, auf ein Thermometer, welches bei fast normalem Druck (760,5 MM.) im schmelzenden Schnee bei + 0,3°; ganz im Wasserdampf bei 100,3°; bis 150° im Naphtalindampf (übriger Faden 35°) bei 215,7° und bis 80° im Naphtalindampf

I. Darstellung der Chrysanissäure.

Bei der Darstellung der Chrysanissäure verfuhr ich genau nach der von Cahours angegebenen und auch von Beilstein und Kellner eingehaltenen Methode.

Für die Darstellung der erforderlichen Nitroanissäure *) habe ich eine etwas stärkere Salpetersäure (von 1,4 spec. Gewicht) vorgezogen, da bei Anwendung der Säure von 1,3 spec. Gewicht die Nitroanissäure mitunter noch etwas Anissäure enthält, was man durch Kochen derselben mit Zinn und Salzsäure erkennt, wobei sich nach dem Erkalten die unveränderte Anissäure ausscheidet, während die Nitroanissäure zu Amidoanissäure reducirt wird und in Lösung bleibt. Die in einer tubulirten, mit Rückflufskühler verbundenen Retorte befindliche Säure, wird dann jedoch nicht bis zum Kochen, sondern nur so weit erwärmt, bis das Anisöl, welches man aus einem im Tubulus befindlichen Tropftrichter tropfenweise in die Säure fliefsen läfst, sich unter Zischen löst. Sobald die Tropfen des Anisöls sich träge zu lösen anfangen, unterstützt man die Reaction durch Wärme und hört mit dem Eintropfen auf, wenn das Oel längere Zeit ungelöst in der Säure schwimmt.

(übriger Faden 27°) bei 213,9° stand. Aus den beiden letzten Beobachtungen berechnet sich nach der Correctionsformel von Kopp der Siedepunkt des Naphtalins 1) zu 217,5°, 2) zu 217,75°.

*) Diese und nicht Anissäure dient zur Darstellung der Chrysanissäure. Cahours nennt freilich in der Einleitung des Abschnitts „Chrysanissäure" beide Substanzen als Ausgangsmaterialien, spricht jedoch bei der genaueren Beschreibung der Darstellung in der Originalabhandlung nur von *Nitroanissäure*. In der Uebersetzung in diesen Annalen steht an dieser Stelle irrthümlich *Anissäure*, und diese Angabe ist, wie schon Beilstein und Kellner bemerken, in Gmelin's Handbuch übergegangen. Ich habe bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf *Anissäure* bei mehreren Versuchen stets nur *Nitroanissäure* erhalten. Leider ist jene irrthümliche Angabe auch bereits in ein neueres Lehrbuch übergegangen (Roscoe-Schorlemmer).

Es gelingt auf je 1000 Grm. Säure höchstens 90 bis 100 Grm. Anisöl einzutragen. Die weitere Behandlung ist die gewöhnliche. Man erwärmt noch kurze Zeit bis zum gelinden Sieden, verdünnt dann mit dem 2- bis 3 fachen Wasser, wascht die abgeschiedene Säure aus, löst in Ammoniak (wobei ein Oel zurückbleibt) und fällt wieder durch eine Säure. Man erhält so 60 bis 70 pC. vom Gewicht des Anisöls an Nitroanissäure.

Die weitere Behandlung der Nitroanissäure mit rauchender Salpetersäure ist genau die von den mehrfach genannten Autoren angegebene, und ich habe ihrem Verfahren und den von ihnen beobachteten Erscheinungen nichts hinzuzufügen. Zum besseren Verständnifs des später über die Bildungsweise der Chrysanissäure Anzuführenden sei es mir jedoch gestattet, hier das Verfahren nochmals kurz zu beschreiben.

Die gut getrocknete Nitroanissäure wird mit dem $2^1/_2$- bis 3 fachen Gewicht rother rauchender Salpetersäure etwa $^3/_4$ Stunden gelinde gekocht, dann in das etwa 20 fache Volum Wasser gegossen. Das sich hierbei ausscheidende Oel erstarrt bald zu einem festen Kuchen, während sich die über ihm stehende Flüssigkeit mit einer flockigen Fällung erfüllt. Der Kuchen wird gepulvert und mit verdünntem kaltem Ammoniak ausgezogen, welches das in ihm enthaltene Di- und Trinitroanisol ungelöst läfst. Die flockige Ausscheidung wird nach dem Auswaschen ebenfalls mit Ammoniak extrahirt. Die ammoniakalischen Lösungen liefern, entsprechend concentrirt, eine Krystallisation von chrysanissaurem Ammoniak, welches mehrmals umkrystallisirt und dann durch eine Säure zersetzt wird. Die niedergeschlagene schön gelbe Säure wird dann aus heifsem Alkohol umkrystallisirt.

Die Angaben von Beilstein und Kellner bezüglich der Unterschiede derjenigen Säure, welche aus der flockigen Fällung gewonnen wird und welche sie deshalb als *β-Chrysanissäure* bezeichnen, kann ich zum Theil bestätigen; eine genauere

Vergleichung der aus derselben und aus der eigentlichen (*α*-)Chrysanissäure erhaltenen Derivate, auf welche ich am Schlusse dieses Aufsatzes zurückkomme, hat mich jedoch von der bereits von Erlenmeyer vermutheten Identität beider überzeugt.

Was die Menge der so erhaltenen Chrysanissäure betrifft, so schwankte die Ausbeute an krystallisirter Säure bei verschiedenen Darstellungen zwischen 14 und 20 pC. der angewendeten Nitroanissäure, war also verhältnifsmäfsig nicht bedeutend. Der gröfste Theil der Nitroanissäure wird in nitrirte Anisole vom Schmelzpunkt 86 bis 87°, also hauptsächlich Dinitroanisol, verwandelt (es wurden davon 46 bis 57 pC. erhalten), ein anderer Theil bleibt unverändert. Die unveränderte Nitroanissäure findet sich in den Mutterlaugen des chrysanissauren Ammoniaks und kann aus denselben durch Ausfällen mit Chlorcalcium, Umkrystallisiren des Kalksalzes aus viel heifsem Wasser und Zersetzung der heifsen Lösung durch Salzsäure, worauf sie beim Erkalten in feinen gekrümmten Nadeln auskrystallisirt, wieder gewonnen werden. Eine so erhaltene Säure schmolz nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser bei 186 bis 187° (Schmelzpunkt der Nitroanissäure) und gab bei der Verbrennung 48,30 pC. Kohlenstoff und 3,79 pC. Wasserstoff (berechnet 48,73 und 3,55). Dieselben Mutterlaugen enthalten aber auch noch eine beträchtliche Menge Chrysanissäure (oder vielleicht Dinitroanissäure), welche daraus durch Ansäuern, Kochen mit einer zur Lösung des Niederschlags unzureichenden Menge Wasser und Filtriren durch ein Wasserbadfilter gewonnen werden kann. Die hierbei ungelöst bleibende Säure giebt, in heifsem Ammoniak gelöst und einigemale umkrystallisirt, noch grofse Mengen von chrysanissaurem Ammoniak.

II. Eigenschaften und Verbindungen der Chrysanissäure.

Zu den in den citirten Abhandlungen enthaltenen Beschreibungen der Chrysanissäure habe ich wenig hinzuzusetzen. Sie krystallisirt aus Alkohol in glänzenden rhombischen Blättchen, deren Contouren jedoch in der Regel schwach gekrümmt sind, aus heifsem Wasser in haarfeinen, meist gekrümmten, büschelförmig vereinigten Nadeln. Auch in kaltem Wasser ist sie nicht absolut unlöslich, unlöslich dagegen in verdünnten Säuren; aus der gelben wässerigen Lösung wird sie durch Zusatz von Säuren in krystallinischen Flocken gefällt.

Ueber den Schmelzpunkt der Chrysanissäure existirt keine Angabe. Cahours giebt nur an, dafs sie „bei gelindem Erwärmen" schmilzt, Beilstein und Kellner erwähnen den Schmelzpunkt nicht. Ich war daher Anfangs im Zweifel, Cahours' Chrysanissäure in Händen zu haben, als ich den Schmelzpunkt meiner Säure bei 259° fand. Da aber alle übrigen Eigenschaften derselben, sowie die Analysen, vollständig mit den vorhandenen Angaben übereinstimmten, so blieb nichts übrig, als 259° als den Schmelzpunkt der Chrysanissäure anzusehen, der dann auch durch zahlreiche spätere Bestimmungen an Säure der verschiedensten Darstellung bestätigt worden ist. Der Schmelzpunkt der sogenannten β-Chrysanissäure ist genau derselbe.

Von Salzen der Chrysanissäure habe ich keine neuen dargestellt, da die bekannten sie hinreichend als einbasische Säure charakterisiren und somit von neuen Salzen kein Aufschlufs über die Constitution der Säure zu erwarten stand. Diejenigen, deren Analyse unten mitgetheilt ist, wurden wesentlich zu dem Zweck dargestellt und analysirt, die Identität meiner Säure mit der von Beilstein und Kellner beschriebenen festzustellen.

Chrysanissäure aus Alkohol krystallisirt, bei 100° getrocknet.

1. 0,5271 Grm. gaben 0,7098 Kohlensäure und 0,1088 Wasser.
2. 0,5150 Grm. sogenannte β-Säure gaben 0,6856 Kohlensäure und 0,1065 Wasser.
3. 0,1968 Grm. gaben 33,75 CC. Stickstoff bei 24° und 762 MM. Barometerstand.

Berechnet				Gefunden		
nach Cahours		nach Beilstein u. Kellner		1.	2.	3.
C_7	34,57	C_7	37,00	36,73	36,31	—
H_5	2,06	H_5	2,20	2,29	2,31	—
N_3	17,28	N_3	18,50	—	—	19,18
O_7	46,09	O_6	42,30	—	—	—
	100,00		100,00.			

Chrysanissaures Ammoniak. — Ueber Schwefelsäure getrocknet.

1. 0,2373 Grm. (schön glänzende gelbbraune Nadeln) gaben 0,2995 Kohlensäure und 0,0745 Wasser.
2. 0,2519 Grm. sogenanntes β-Salz (glänzende schön gelbe Nadeln) gaben 0,3195 Kohlensäure und 0,0780 Wasser.

	Berechnet		Gefunden	
	nach Cahours	nach Beilstein u. Kellner	1.	2.
C_7	32,32	34,43	34,42	34,59
H_8	3,08	3,28	3,53	3,44.

Chrysanissaures Silber. — Durch Fällen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silber erhalten und aus kochendem Wasser umkrystallisirt (woraus es in büschelförmig vereinigten Nadeln anschiefst). Bei 100° getrocknet.

1. 0,3905 Grm. gaben 0,1251 Silber.
2. 0,3204 Grm. des nochmals aus siedendem Wasser umkrystallisirten Salzes gaben 0,1027 Silber.

	Berechnet		Gefunden	
	nach Cahours	nach Beilstein u. Kellner	1.	2.
Ag	30,86	32,83	32,04	32,06.

Chrysanissäure-Aethyläther. — Dargestellt durch Sättigen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas, mehrstündiges Digeriren in der Wärme, Fällen durch Wasser,

Auswaschen mit ammoniakhaltigem Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol. Selbst bei längerer Digestion mit Ammoniak gelingt es nicht, die beigemischte unveränderte Chrysanissäure vollständig zu entfernen, wie folgende Analysen zeigen, von denen sich 1., 2., 4. und 5. auf aus sogenannter β-Säure dargestellten Aether beziehen. Der Schmelzpunkt liegt bei 114°.

1. 0,4023 Grm. gaben 0,6056 Kohlensäure und 0,1286 Wasser.
2. 0,4070 Grm. gaben 0,6100 Kohlensäure und 0,1250 Wasser.
3. 0,3925 Grm. gaben 0,5975 Kohlensäure und 0,1200 Wasser.
4. 0,2315 Grm. gaben 0,3483 Kohlensäure und 0,0747 Wasser.
5. 0,2520 Grm. gaben 0,3791 Kohlensäure und 0,0815 Wasser.
6. 0,2334 Grm. gaben 0,3522 Kohlensäure und 0,0774 Wasser.

Hieraus berechnet sich:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Mittel
C	41,06	40,88	41,52	41,03	41,05	41,15	41,11
H	3,55	3,41	3,40	3,59	3,59	3,68	3,54.

	Berechnet		Gefunden			
	Cahours	Beilstein u. Kellner	Cahours		Beilstein u. Kellner	Obiges Mittel
C_9	39,85	42,35	39,70	39,59	41,74	41,11
H_9	3,32	3,53	3,27	3,39	3,95	3,54.

Wie man sieht, fehlen auch bei der Analyse von Beilstein und Kellner am Kohlenstoff 0,6 pC.

Chrysanissäure-Methyläther. — Dargestellt durch Erwärmen von chrysanissaurem Silber mit Jodmethyl und Alkohol am aufsteigenden Kühler. Die Reaction tritt erst nach etwa 10 Minuten andauerndem Kochen ein und ist dann bald vollendet. Der aus dem Filtrat krystallisirende Aether wird mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant bleibt. Derselbe liegt bei 144°.

Der Chrysanissäure-Methyläther bildet wie der Aethyläther metallisch-goldglänzende schmale Blättchen. Er wurde nicht analysirt.

III. Zersetzungen der Chrysanissäure.

Bei der zweifelhaften Rolle, welche wenigstens zum Theil die Stickstoff- und Sauerstoffatome in der Chrysanissäure spielten, war es zunächst wichtig, über die Anzahl der Nitrogruppen in derselben Aufschlufs zu erhalten.

Beilstein und Kellner haben bereits ein Reductionsproduct der Chrysanissäure dargestellt, indem sie Ammoniak und Schwefelwasserstoff auf eine alkoholische Lösung derselben einwirken liefsen. Sie erhielten so eine Amidosäure, der sie die Formel

$$C_7H_5(NO_2)_2(NH_2)$$

beilegten. Da jedoch Schwefelammonium erfahrungsmäfsig nur einen Theil der Nitrogruppen zu reduciren pflegt, so schien die Anwendung eines weitergehenden Reductionsmittels geboten.

1) *Einwirkung von Zinn und Salzsäure. Triamidobenzoësäure. Triamidobenzol.*

Erwärmt man Chrysanissäure mit Zinn und Salzsäure, so tritt sehr bald (bei Anwendung einer alkoholischen Lösung selbst ohne Erwärmen) eine lebhafte Reaction ein. Die Flüssigkeit färbt sich vorübergehend dunkelroth und wird zuletzt fast farblos. Concentrirt man dieselbe nach Entfernung des ungelösten Zinns hinreichend, so erhält man ein Zinndoppelsalz, mitunter in schönen Krystallen, welches weiter unten beschrieben ist.

Durch Ausfällen der verdünnten Lösung mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrats im Schwefelwasserstoffstrom erhält man ein in der Regel etwas grau oder röthlich gefärbtes Chlorid und aus diesem durch Zusatz von überschüssigem essigsaurem Natron zu seiner wässerigen Lösung die freie Amidosäure. Dieselbe scheidet sich, wenn die Lösung

nicht zu concentrirt ist, sogleich in hübschen Nadeln aus und wird durch Auswaschen und Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinigt.

Triamidobenzoësäure, $C_6H_2(NH_2)_3CO_2H$. — Die aus heifser wässeriger Lösung krystallisirte Säure bildet feine glänzende, im reinen Zustande fast farblose, gewöhnlich aber hell chocoladefarbene Nadeln. Sie ist leicht löslich in kochendem Wasser, wenig in kaltem, fast unlöslich in Alkohol, selbst kochendem, und in Aether. Die wässerige Lösung reagirt sauer. Ihr Schmelzpunkt läfst sich nicht genau bestimmen, da sie sich beim Erhitzen schwärzt und zersetzt.

Die Triamidobenzoësäure bildet mit Säuren gut krystallisirende Salze, welche zwei Aequivalente Säure enthalten. Andererseits zeigt dieselbe noch das Verhalten einer Säure; sie treibt aus kohlensauren Salzen die Kohlensäure aus und verbindet sich mit der Base zu Salzen, von denen jedoch nicht alle in einem für die Analyse geeigneten Zustand gewonnen werden können.

Beim Erhitzen zerfällt die Triamidobenzoësäure analog der Anthranilsäure und der Diamidobenzoësäure in Kohlensäure und *Triamidobenzol* :

$$C_6H_2(NH_2)_3CO_2H = C_6H_3(NH_2)_3 + CO_2.$$

Gegen Metallsalze verhält sich die wässerige Lösung der Säure folgendermafsen :

Salpetersaures Silber erzeugt einen weifsen amorphen Niederschlag, der sich bei einmaligem Aufkochen mit der Flüssigkeit nur wenig färbt; ein Theil des Niederschlags geht hierbei in Lösung und scheidet sich aus dem fast farblosen Filtrat wieder amorph aus. Bei etwas anhaltendem Kochen wird die Flüssigkeit dunkel und das Silber scheidet sich metallisch aus.

Schwefelsaures Kupfer erzeugt einen grünen flockigen, beim Kochen dunkler werdenden Niederschlag.

Quecksilberchlorid giebt einen weifsen flockigen Niederschlag, der sich schnell gelb und beim Kochen dunkelbraun färbt. Eben so tritt Dunkelfärbung ein beim Kochen der Säure mit Quecksilberoxyd.

Essigsaures Blei giebt keinen Niederschlag, auch beim Kochen nicht. Beim Eindampfen der Mischung oder bei Anwendung einer heifsen, also concentrirteren Lösung der Säure scheiden sich allmälig kleine glänzende, unter dem Mikroscop als büschelförmig vereinigte Prismen erscheinende Krystalle eines Bleisalzes aus, welches, einmal ausgeschieden, in Wasser ganz unlöslich ist. Beim Kochen der Säure mit Bleioxyd tritt keine Veränderung ein.

Eisenchlorid erzeugt einen violettbraunen Niederschlag, während sich in der Flüssigkeit Eisenchlorür nachweisen läfst. Der Niederschlag besitzt nach dem Auswaschen und Trocknen eine schwarze Farbe und stellt wahrscheinlich eine Imidoverbindung dar.

In *concentrirter Schwefelsäure* löst sich die Triamidobenzoësäure mit bräunlicher Farbe. Setzt man zu dieser Lösung eine Spur *Salpetersäure* oder eines salpetersauren Salzes, so entsteht eine schmutzig blaugrüne Färbung, die bald in eine schön dunkelblaue übergeht, aber bei längerem Stehen oder bei Zusatz von Wasser oder Alkohol verschwindet. Andere Oxydationsmittel (MnO_2, $K_2Cr_2O_7$) bringen die Reaction nicht hervor.

Die über Schwefelsäure getrocknete Säure enthält noch Wasser, welches bei 100° entweicht und der Formel

$$C_6H_2(NH_2)_3CO_2H + {}^1/_2 H_2O$$

zu entsprechen scheint.

1. 0,2134 Grm. gaben 0,3765 Kohlensäure und 0,1180 Wasser.
2. 0,2518 Grm. verloren bei 100° im Luftstrom 0,0150 Wasser.

Obige Formel verlangt :

	Berechnet	Gefunden 1.	2.
C_7	47,73	48,12	—
H_{10}	5,68	6,14	—
$^1/_2H_2O$	5,11	—	5,96.

Bei 100° getrocknet ist die Säure wasserfrei, wie folgende Analysen zeigen :

1. 0,2283 Grm. gaben 0,4225 Kohlensäure und 0,1177 Wasser.
2. 0,1448 Grm. gaben 32,8 CC. Stickstoff bei 23,5° und 758,8 MM. Barometerstand.
3. 0,2212 Grm. von einer anderen Bereitung gaben 0,4071 Kohlensäure und 0,1092 Wasser.

	Berechnet		Gefunden 1.	2.	3.
C_7	84	50,30	50,47	—	50,19
H_9	9	5,39	5,73	—	5,49
N_3	42	25,15	—	25,28	—
O_2	32	19,16	—	—	—
	167	100,00.			

Salze der Triamidobenzoësäure. — Die Triamidobenzoësäure bildet, wie erwähnt, sowohl mit Säuren als mit Basen Salze.

a) *Salze mit Säuren.* — Dieselben entstehen leicht durch directe Vereinigung; das salzsaure Salz wird bei der Darstellung der Triamidobenzoësäure erhalten.

Salzsaure Triamidobenzoësäure, $C_6H_2(NH_2)_3CO_2H$, 2 HCl. — Zersetzt man die bei der Reduction der Chrysanissäure mit Zinn und Salzsäure erhaltene Flüssigkeit nach starkem Verdünnen durch Schwefelwasserstoff, filtrirt ab und dampft das Filtrat schnell ein, so erhält man die salzsaure Triamidobenzoësäure als eine strahlig-krystallinische Masse. Da die Lösungen derselben sich an der Luft allmälig zersetzen, so geschieht das Eindampfen am Besten in einem Schwefelwasserstoffstrome; nichtsdestoweniger färbt sich die Flüssigkeit beim Concentriren bräunlich oder grünlich und das so erhaltene

Salz besitzt meistens eine hellgraue oder röthliche Farbe. Dampft man sie nicht bis zur Trockne, sondern nur zur starken Concentration ein, so bildet sich beim Erkalten eine aus feinen Nadeln bestehende Krystallisation.

So dargestellt bildet die salzsaure Triamidobenzoësäure feine hell silbergraue luftbeständige Krystallnadeln. Sie ist äufserst leicht löslich in Wasser, leicht auch in Alkohol. Aus der ganz concentrirten wässerigen Lösung wird sie durch rauchende Salzsäure in Form feiner farbloser Nadeln gefällt. Die wässerige Lösung zersetzt sich allmälig an der Luft unter Ausscheidung amorpher brauner Flocken. Eisenchlorid erzeugt in derselben eine amorphe bräunlich-violette Fällung, salpetrigsaures Kali einen ziegelrothen Niederschlag unter gleichzeitiger Gasentwickelung. Mit Platinchlorid erhält man kein Doppelsalz, sondern einen schwärzlichen Rückstand.

Das durch Salzsäure gefällte Salz ist wasserfrei.

1. 0,2943 Grm. über Kalk getrocknet verloren bei 130° nur 0,0063.
2. 0,1500 Grm. bei 130° getrocknet gaben 0,1923 Kohlensäure und 0,0657 Wasser.
3. 0,1380 Grm. bei 130° getrocknet gaben 0,1628 Chlorsilber.

Der Formel $C_6H_2(NH_2)_3CO_2H$, 2 HCl entspricht :

	Berechnet		Gefunden 2.	Gefunden 3.
C_7	84	35,00	34,97	—
H_{11}	11	4,59	4,87	—
N_3	42	17,50	—	—
O_2	32	13,33	—	—
Cl_2	71	29,58	—	29,17
	240	100,00.		

Das durch Auskrystallisiren der wässerigen Lösung erhaltene Salz ist dagegen wasserhaltig, wie folgende Analysen zeigen, zu denen die Verbindung von der Mutterlauge durch Abpressen befreit und im Vacuum über Kalk getrocknet war.

1. 0,2615 Grm. gaben in schwach salpetersaurer kalter Lösung direct durch salpetersaures Silber gefällt 0,2883 Chlorsilber = 27,26 pC. Chlor.

2. 0,5540 Grm. verloren bei 100° im trockenen Wasserstoffstrom 0,0365 = 6,59 pC.

Zu den folgenden Analysen diente ein Präparat von einer anderen Bereitung, welches nach Entfernung der Mutterlauge noch einmal aus wenig Wasser umkrystallisirt und dann über Kalk und Kalihydrat getrocknet war.

3. 0,3462 Grm. verloren bei 100° im Wasserstoffstrom 0,0194 = 5,6 pC.

4. 0,3130 Grm. bei 100° getrocknet gaben direct gefällt 0,3583 Chlorsilber.

5. 0,2485 Grm. bei 100° getrocknet gaben nach der Methode von Carius 0,2825 Chlorsilber.

6. 0,8045 Grm. im trockenen Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet verloren in demselben bei 100° 0,0287 = 3,57 pC. Mit dem Wasser entwich eine Spur Salzsäure, welche, in Ammoniak aufgefangen, nach dem Eindampfen zur Trockne und Fällen durch Silbernitrat 0,0013 Chlorsilber gab, entsprechend 0,0003 Salzsäure.

7. 0,2184 Grm. bei 100° getrocknet gaben direct gefällt 0,2512 Chlorsilber.

8. 0,5574 Grm. bei 100° getrocknet verloren im Luftstrom bei 130 bis 140° noch 0,0238 = 4,27 pC. Auch hierbei entwich etwas Salzsäure, welche, wie in 6. behandelt 0,0023 Chlorsilber gab, entsprechend 0,0006 Salzsäure. Diefs in Rechnung gebracht reducirt sich das entwichene Wasser auf 4,16 pC.

9. 0,2030 Grm. bei 130 bis 140° getrocknet gaben direct gefällt 0,2411 Chlorsilber.

10. 0,2437 Grm. bei 130 bis 140° getrocknet gaben ebenso 0,2914 Chlorsilber. Hiernach scheint der Wassergehalt des lufttrockenen Salzes kein constanter zu sein (siehe 1., 2., 3., 6.); bei 100° getrocknet enthält es noch $^1/_2$ Mol. Krystallwasser.

Berechnet für		Gefunden			
$C_6H_2(NH_2)_3CO_2H, 2HCl + {^1/_2}H_2O$		4.	5.	7.	8.
Cl	28,51	28,32	28,26	28,48	—
H_2O	3,61	—	—	—	4,16.

Erst bei 130 bis 140° wird es wasserfrei.

Berechnet für $C_6H_2(NH_2)_3CO_2H, 2HCl$	Gefunden 9.	10.
Cl 29,58	29,86	29,56.

Salzsaures Triamidobenzoësäure-Zinnchlorür. — Man erhält diese Verbindung bei genügender Concentration der bei der Behandlung von Chrysanissäure mit Zinn und Salzsäure entstehenden Flüssigkeit. Am Leichtesten erfolgt die Krystallisation beim Hineinwerfen eines Stäubchens des festen Salzes; von demselben aus erstarrt dann die ganze Flüssigkeit zu einer strahligen farblosen Krystallmasse. Bei langsamer Bildung erhält man das Doppelsalz in wohlausgebildeten, dem monoklinen System angehörenden Krystallen, die bei längerer Aufbewahrung Spuren von Verwitterung zeigen. Es ist sehr löslich in Wasser und Alkohol.

Zur Analyse wurde das Salz mehrmals aus Wasser umkrystallisirt.

1. 0,5258 Grm. der lufttrockenen Krystalle gaben 0,2327 Zinnoxyd.
2. 0,5063 Grm. von einer anderen Darstellung, lufttrocken, verloren bei 100° im Wasserstoffstrom 0,0481 und gaben 0,2248 Zinnoxyd und 0,6446 Chlorsilber.

Die Analyse geschah durch Ausfällen mit Schwefelwasserstoff, Ueberführen der Fällung in Zinnoxyd, Eindampfen des mit Ammoniak gesättigten Filtrats, Lösen in Wasser, Zusatz von Salpetersäure und Fällen durch Silberlösung.

3. 0,5285 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,2346 Zinnoxyd.

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$$C_6H_2(NH_2)_3CO_2H, 2HCl + 2SnCl_2 + 3^1/_2H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden 1.	2.	3.
Sn_2	34,65	34,82	34,93	34,92
Cl_6	31,28	—	31,50	—
$3^1/_2H_2O$	9,25	—	9,50	—

Krystallform. — System monoklin (2- und 1gliedrig). Die Krystalle sind Combinationen zweier Prismen p und ^2p mit den Hexaïdflächen a und b und den Dodekaïdflächen q. Die letzteren sind stark gekrümmt, so dafs sie nur eine annähernde Messung gegen b zulassen; a ist sehr schmal und fehlt oft. Im Uebrigen zeigen die Krystalle grofse Symmetrie in den Gröfsenverhältnissen der einzelnen Flächen. Zur Berechnung des Axenverhältnisses und des Winkels o (Winkel der a- und c-Axe) reichen die durch Messung erhaltenen Elemente nicht aus.

$p = a : b : \infty c$ $\qquad a = a : \infty b : \infty c$

$^2p = 2a : b : \infty c$ $\qquad b = \infty a : b : \infty c$

$q = \infty a : b : c.$

	Berechnet	Beobachtet
$p : p$ an a =	100°10′	
an b =	79 50	
$^2p : {^2p}$ an a =	61 44	
an b =	128 16	
$p : {^2p}$ =	160 42	160°40′
	98 59	99 18
$p : a$ =	140 5	
$p : b$ =	129 55	129 41
$^2p : a$ =	120 52	
$^2p : b$ =	—	*149 8
$q : b$ =	—	130 approx.

Schwefelsaure Triamidobenzoësäure, $C_6H_2(NH_2)_3CO_2H, H_2SO_4 + H_2O$. — Löst man Triamidobenzoësäure unter Erwärmen in 1 Mol. verdünnter Schwefelsäure, so krystallisirt beim Erkalten neben einem Sulfat die freie Säure heraus. Erst bei Anwendung eines kleinen Ueberschusses an Schwefelsäure erhält man das Salz im reinen Zustande. Es bildet dünne glänzende hellbräunliche Tafeln oder bei langsamer Ausscheidung harte bräunliche Krystalle mit stark gekrümmten Flächen und daher nicht näher bestimmbarer Form. Es ist wenig löslich in siedendem Wasser, kaum in kaltem, unlöslich

in Alkohol. Das Salz ist luftbeständig und verliert auch im Exsiccator nichts am Gewicht, bei längerer Aufbewahrung wird es jedoch oberflächlich trübe.

1. 0,3065 Grm. über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 100° 0,0205, bei 150° nichts weiter. Die nun trüben Krystalle gaben 0,2552 Grm. schwefelsauren Baryt.

2. 0,2444 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,2636 Kohlensäure und 0,1056 Wasser.

Berechnet nach $C_6H_2(NH_2)_3CO_2H, H_2SO_4 + H_2O$			Gefunden 1.	2.
C_7	84	29,68	—	29,41
H_{13}	13	4,59	—	4,77
N_3	42	14,84	—	—
S	32	11,31	11,44	—
O_7	112	39,58	—	—
	283	100,00		
H_2O	18	6,36	6,69	—

Dasselbe Salz erhält man aus dem salzsauren Salz durch Zusatz von Schwefelsäure und Alkohol. So erhalten bildet es kleine glänzende hellbräunliche Schüppchen. Es verliert sein Krystallwasser vollständig erst bei 135 bis 140°, ohne dafs der Wassergehalt des bei 100° getrockneten Salzes einer bestimmten Formel zu entsprechen scheint.

3. 0,4206 Grm. über Schwefelsäure getrocknet verloren im trockenen Luftstrom bei 100° 0,0153, dann bei 135 bis 140° noch 0,0128, also im Ganzen 0,0281 und gaben 0,3408 schwefelsauren Baryt.

	Berechnet	Gefunden
S	11,31	11,13
H_2O	6,36	6,68

Salpetersaure Triamidobenzoësäure, $C_6H_2(NH_2)_3CO_2H, 2HNO_3$. — Uebergiefst man Triamidobenzoësäure mit einer 2 Mol. HNO_3 enthaltenden Menge Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht, so scheidet sich eine feste Masse aus. Aus der durch Zusatz von wenig Wasser und Erwärmen bewirkten Lösung scheiden sich beim Erkalten Aggregate kleiner rhom-

bischer und sechsseitiger Tafeln aus, die einigemal mit wenig kaltem Wasser gewaschen und zwischen Papier abgepreſst glänzende braune Schüppchen darstellen.

Das Salz löst sich auch in kaltem Wasser nicht unbeträchtlich. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine Anfangs gelbbraune, dann schmutzig grüne, endlich schön dunkelblaue Lösung.

Beim Erhitzen verpufft es schwach. Das Salz ist wasserfrei.

1. 0,4394 Grm. lufttrocken verloren bei 100° nur 0,0037.

2. 0,2077 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,2186 Kohlensäure und 0,0810 Wasser.

	Berechnet	Gefunden (2)
C_7	28,67	28,70
H_{11}	3,75	4,33.

Oxalsaure Triamidobenzoësäure wird in büschelförmig vereinigten trüben Nadeln erhalten durch Mischen der heiſsen Lösungen gleicher Molecule beider Säuren und Erkalten. Getrocknet erscheint die Verbindung hellrehfarben. Bei höherer Temperatur (bis 180°) getrocknet verliert sie Wasser aus ihren Bestandtheilen, indem sich wahrscheinlich eine den Aniliden der Oxalsäure entsprechende Verbindung bildet.

b) *Metallsalze der Triamidobenzoësäure.* — Die Triamidobenzoësäure treibt, wie erwähnt, beim Kochen mit kohlensauren Salzen die Kohlensäure derselben aus. Von den so entstehenden Salzen der Triamidobenzoësäure bilden die der Alkalien nach dem Eintrocknen braune oder fast schwarze amorphe Rückstände, eben so zeigt die eingedampfte Lösung in Ammoniak nur bisweilen Spuren von Krystallisation. Das Magnesiasalz hinterbleibt als ein heller amorpher Firniſs. Auch die Salze der anderen alkalischen Erden sind namentlich in gröſserer Menge schwer zum Krystallisiren zu bringen.

Triamidobenzoësaurer Kalk, $(C_6H_2[NH_2]_3CO_2)_2Ca$. Scheidet sich nach hinreichendem Concentriren der mit kohlen-

saurem Kalk abgesättigten heifsen Lösung der Säure in braunen harten krystallinischen Krusten aus.

1. 0,3548 Grm. lufttrocken verloren bei 160° 0,0103 = 2,9 pC. Wohl nur noch anhängende Feuchtigkeit.

2. 0,1240 Grm. bei 160° getrocknet gaben 0,0185 Kalk.

3. 0,2144 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,3313 Kohlensäure und 0,0883 Wasser. Der Rückstand im Schiffchen verlor bei heftigem Glühen noch 0,0235 Kohlensäure (also im Ganzen 0,3548) und hinterliefs 0,0320 Kalk.

	Berechnet		Gefunden	
			2.	3.
C_{14}	168	45,16	—	45,13
H_{16}	16	4,30	—	4,58
Ca	40	10,75	10,66	10,66
N_6	84	22,58	—	—
O_4	64	17,21	—	—
	372	100,00.		

Von den sonstigen Metallsalzen sind die des Silbers und Blei's bereits bei den Reactionen der Triamidobenzoësäure erwähnt. Genauer untersucht habe ich nur noch das Zinksalz.

Triamidobenzoësaures Zink, $(C_6H_2[NH_2]_3CO_2)_2Zn + 6H_2O$. Erhalten durch Kochen der Säure mit Wasser und basisch-kohlensaurem Zink. (Wendet man hierbei zu wenig Wasser an, so scheidet sich das Salz sogleich aus und ist nicht mehr in Lösung zu bringen.) Aus der filtrirten Lösung scheiden sich harte glänzende hellbraune Krystallaggregate neben einer kleinen Menge dünner brauner Nadeln ab. Die ersteren erscheinen als Verwachsungen zahlreicher parallel gestellter sehr flacher Rhomboëder; da sich jedoch eine Fläche durch ihren Glanz besonders auszeichnet, so ist das System jedenfalls ein anderes. Ich führe hier zunächst die Analyse dieser Krystalle an.

1. 0,0778 Grm. lufttrocken verloren bei 100° 0,0160 und gaben beim Glühen 0,0125 Zinkoxyd.

2. 0,2435 Grm. lufttrocken verloren bei 100° 0,0510 und hinterliefsen 0,0388 Zinkoxyd.

Diese Zahlen entsprechen der oben angeführten Formel.

	Berechnet auf $(C_6H_2[NH_2]_3CO_2)$[illegible] + $6H_2O$	Gefunden 1.	Gefunden 2.
Zn	12,87	12,89	12,79
$6H_2O$	21,34	20,57	20,94.

3. 0,0760 Grm. der nadelförmigen Krystalle lufttrocken verloren bei 100° 0,0143 und gaben 0,0125 Zinkoxyd.

Dieses Salz scheint danach nur 5 Mol. H_2O zu enthalten:

	Berechnet	Gefunden
Zn	13,34	13,20
$5H_2O$	18,48	18,82.

Das bei 100° getrocknete Salz ist in beiden Formen wasserfrei:

	Berechnet	Gefunden 1.	Gefunden 2.	Gefunden 3.
Zn	16,37	16,13	16,26	16,18.

Triamidobenzol, $C_6H_3(NH_2)_3$. — Es wurde bereits erwähnt, dafs die Triamidobenzoësäure sich beim Erhitzen in Triamidobenzol und Kohlensäure zerlegt. Eine gleiche Zersetzung erleiden die darauf hin untersuchten Salze derselben, nämlich das Kalk- und Zinksalz.

Destillirt man Triamidobenzoësäure, am besten mit ungefähr dem 8 bis 10fachen Gewicht Glaspulver gemischt, aus einer kleinen Retorte, so erhält man ein meistens mehr oder weniger dunkelrothes dickflüssiges Destillat von anilinähnlichem Geruch, welches beim Abkühlen strahlig-krystallinisch erstarrt. Das so erhaltene Triamidobenzol enthält noch Wasser; man befreit es davon durch einige Zeit anhaltende Erwärmung auf 100° und reinigt es schliefslich durch Destillation. Eine verhältnifsmäfsig nur geringe Menge von Triamidobenzoësäure unterliegt bei diesem Verfahren einer tieferen Zersetzung unter Entwickelung von Wasser und Ammoniak und Hinterlassung von Kohle, und dem entsprechend ist die Ausbeute an Triamidobenzol von der theoretischen nicht allzu weit entfernt.

Folgende Versuche im Kleinen, bei denen Verluste unvermeidlich waren, geben hiervon ein Bild:

1. 0,363 Grm. Säure bei 100° getrocknet gaben mit Glaspulver destillirt 0,2116 Destillat = 71 pC. der berechneten Menge.
2. 0,8 Grm. (annähernd) bei 100° getrockneter Säure gaben mit Glaspulver destillirt 0,444 Destillat = 75 pC. der theoretischen Menge.
3. 0,8407 Grm. bei 100° getrocknet, gaben ohne Zusatz von Glaspulver 0,4269 Destillat = 68,8 pC. der berechneten Menge.

Man erhält also durchschnittlich etwas über 70 pC. der theoretischen Menge.

Das durch Destillation gereinigte *Triamidobenzol* bildet krystallinische fleischfarbene bis chokoladefarbene, im reinen Zustand wahrscheinlich farblose Stücke. Der Schmelzpunkt ist schwer zu bestimmen, da schon bei Temperaturen, die beträchtlich (etwa 10°) unter der Temperatur der vollständigen Verflüssigung liegen, Erweichung eintritt. Im Capillarröhrchen tritt vollständige Schmelzung erst bei etwa 103° ein. Das Triamidobenzol siedet unzersetzt bei 330° (corrigirt 336°), verflüchtigt sich aber schon bei seiner Schmelztemperatur merklich.

Es löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether und bleibt nach dem Verdampfen dieser Lösungsmittel als eine strahlig-krystallinische Masse zurück. Die concentrirte wässerige Lösung reagirt stark alkalisch; ätzende Alkalien scheiden aus derselben das Triamidobenzol in kleinen Tröpfchen ab, die sich bald in kleine schmale rhombische und sechsseitige Täfelchen verwandeln. Die wässerige Lösung giebt mit *Eisenchlorid* einen Anfangs violetten, dann braunen Niederschlag, mit *unterchlorigsaurem Natron* oder Kalk bräunliche, bald mifsfarbig werdende Niederschläge; sie reducirt neutrale oder ammoniakalische *Silberlösung* schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen. *Salpetrigsaures Kali* erzeugt in derselben einen hellbraunen amorphen Niederschlag

unter gleichzeitiger Gasentwickelung. Gegen *concentrirte Schwefelsäure* und eine Spur *Salpetersäure* verhält es sich wie die Triamidobenzoësäure.

Mit Säuren verbindet sich das Triamidobenzol zu schön krystallisirenden, sehr beständigen Salzen, welche, so weit sie bis jetzt untersucht sind, nur 2 Aequivalente Säure enthalten.

Die Analyse des Triamidobenzols ergab folgendes Resultat:

1. 0,2826 Grm. gaben 0,4996 Kohlensäure und 0,1561 Wasser.
2. 0,2034 Grm. (andere Darstellung) gaben 0,4370 Kohlensäure und 0,1390 Wasser.
3. 0,1478 Grm. gaben 41,6 CC. Stickstoff bei 5° und 762,2 MM. Druck.

	Berechnet $C_6H_3(NH_2)_3$		Gefunden		
			1.	2.	3.
C_6	72	58,54	58,58	58,59	—
H_9	9	7,32	7,46	7,59	—
N_3	42	34,14	—	—	33,98
	123	100,00			

Durch Erhitzen mit Natronkalk läfst sich der Stickstoff im Triamidobenzol nicht bestimmen, da ein wenn auch kleiner Theil unzersetzt überdestillirt. Dasselbe gilt für die Triamidbenzoësäure.

Salzsaures Triamidobenzol, $C_6H_3(NH_2)_3$, 2 HCl. — Dargestellt durch Lösen von Triamidobenzol in möglichst wenig Wasser und Zusatz von überschüssiger starker Salzsäure. Es scheidet sich hierbei in fast farblosen glänzenden Nadeln aus, die kein Krystallwasser enthalten.

1. 0,3300 Grm. über Kalk getrocknet verloren bei 150 bis 160° nur 0,0005 Grm. Von dem so getrockneten Salz gaben
2. 0,1265 Grm. 0,1723 Kohlensäure und 0,0713 Wasser.
3. 0,1540 Grm. nach der Methode von Carius 0,2259 Chlorsilber.
4. 0,1978 Grm. über Kalk getrocknet gaben direct gefällt (in schwach salpetersaurer kalter Lösung) 0,2900 Chlorsilber.

	Berechnet		Gefunden		
			2.	3.	4.
C_6	72	36,74	37,15	—	—
H_{11}	11	5,61	6,26	—	—
N_3	42	21,43	—	—	—
Cl_2	71	36,22	—	36,26	36,28
	196	100,00.			

Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser; in Natronlauge eingetragen wird es unter Abscheidung bald erstarrender Tröpfchen der freien Base zersetzt. Mit Platinchlorid wurde keine Verbindung, sondern eine schwarze Masse erhalten.

Jodwasserstoffsaures Triamidobenzol, durch Concentriren der Lösung der Base in Jodwasserstoffsäure erhalten, bildet farblose lange strahlige Nadeln. Sehr löslich in Wasser.

Schwefelsaures Triamidobenzol, $C_6H_3(NH_2)_3H_2SO_4 + 2H_2O$, wurde dargestellt durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Alkohol zu der concentrirten wässerigen Lösung der Base. Es schied sich hierbei allmälig in grofsen, aus Aggregaten kleinerer Krystalle bestehenden flachen, fast farblosen Blättern aus. Die Analyse führte zu obiger Formel.

1. 0,2055 Grm. lufttrocken gaben 0,1866 schwefelsauren Baryt.

2. 0,4550 Grm. lufttrocken verloren bei 100° 0,0654.

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
S	12,45	12,47	—
$2H_2O$	14,01	—	14,37

Das bei 100° getrocknete Salz ist wasserfrei.

3. 0,2067 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,2476 Kohlensäure und 0,1032 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C_6	32,58	32,67
H_{11}	4,98	5,55.

Die im Vorstehenden beschriebene Triamidobenzoësäure ist die einzige bisher bekannte Säure von dieser Zusammensetzung. Bezüglich des Triamidobenzols liegen dagegen bereits Angaben vor. Lautemann *) erhielt durch Reduction der

*) Diese Annalen **125**, 1.

Pikrinsäure vermittelst Jodphosphor und Wasser eine von ihm als Pikrammoniumjodid bezeichnete Verbindung von der Zusammensetzung $C_6H_3(NH_2)_3, 3 HJ$, und das entsprechende chlorwasserstoffsaure Salz stellten Beilstein und Lehmann *) durch Behandlung der Pikrinsäure mit Zinn und Salzsäure dar. Indessen machte bereits Kekulé darauf aufmerksam **), dafs namentlich die letztere Reaction einen geringen Grad von Wahrscheinlichkeit besitze, dafs hierbei vielmehr die Entstehung von Triamidophenol zu erwarten sei. In der That wurde diese Vermuthung durch Heintzel ***) bestätigt, welcher seine Angabe, dafs sich bei der Einwirkung beider genannten Reductionsmittel Salze des Triamidophenols bilden, auch neuerdings †) aufrecht erhalten hat, nachdem Gauhe die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Pikrinsäure mit gleichem Resultat wie Lautemann untersucht hatte ††). Bei dieser Sachlage wird man nicht umhin können, die Entstehung von Triamidobenzol aus Pikrinsäure durch Einwirkung der genannten reducirenden Agentien als zweifelhaft zu bezeichnen, und es ist daher die oben beschriebene Substanz als die erste, der mit Sicherheit die Formel des Triamidobenzols zukommt, nicht ohne Interesse. Dieselbe unterscheidet sich übrigens durch ihre Beständigkeit wesentlich von den Reductionsproducten der Pikrinsäure, aus welchen die freie Base nicht isolirt werden konnte.

2) *Einwirkung von Salzsäure. Trichlorbenzoësäure.*

Die im vorhergehenden Abschnitt beschriebene Reduction der Chrysanissäure zu einer gleichzeitig das Verhalten einer

*) Diese Annalen **130**, 244.

) Lehrbuch **2, 660.

***) Journal für praktische Chemie **100**, 193.

†) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **1**, 111.

††) Journal für praktische Chemie **101**, 303.

Base und einer Säure zeigenden Substanz, die bei ihrer trockenen Destillation sich in glatter Weise in Kohlensäure und eine Base von der Zusammensetzung des Triamidobenzols spaltet, also unzweifelhaft neben drei Amidogruppen die Carboxylgruppe CO_2H enthält, ist an sich schon völlig ausreichend zur Erklärung der Constitution der Chrysanissäure. Allein der Versuch, die Triamidobenzoësäure in der erwähnten Weise zu spalten, wurde erst ausgeführt, nachdem durch andere Reactionen die Anwesenheit einer Amidogruppe in der Chrysanissäure festgestellt war; so lange diefs nicht geschehen und so lange die Bildungsweise der Chrysanissäure bei ihrer Darstellung nicht aufgehellt war, mufste ihre Auffassung als Amidosubstanz und somit auch die Auffassung ihres Reductionsproductes als Triamidobenzoësäure einen hohen Grad von Unwahrscheinlichkeit besitzen, und es war daher die Aufsuchung weiterer Anhaltspunkte geboten.

Bekanntlich geht Anissäure (Methylparaoxybenzoësäure) beim Behandeln mit Salzsäure in Paraoxybenzoësäure über, indem die Methylgruppe durch Wasserstoff ersetzt wird. Enthielt die aus der Nitroanissäure dargestellte Chrysanissäure noch die Gruppe OCH_3, so war eine analoge Einwirkung der Salzsäure vorauszusetzen. Die Reaction verlief jedoch in ganz anderer und sehr überraschender Weise. Das von anhängenden Nitrosubstanzen gereinigte Product der Reaction erwies sich nämlich völlig frei von Stickstoff, enthielt dagegen eine bedeutende Menge Chlor. Die nähere Untersuchung ergab für dasselbe die Zusammensetzung der *Trichlorbenzoësäure*.

Rauchende Salzsäure wirkt, etwa 9 Stunden im zugeschmolzenen Rohr mit Chrysanissäure auf 190° erhitzt, nur unvollständig ein. Steigert man die Temperatur aber auf 200 bis 210°, so ist die Zersetzung bei etwa 9stündiger Einwirkung eine ziemlich vollständige. Das Product derselben bildet eine aus dem geschmolzenen Zustand strahlig erstarrte Masse,

während die Flüssigkeit mit Flocken dünner Krystallnadeln erfüllt erscheint. Beim Oeffnen der Röhren zeigt sich starker Druck, es entweichen Kohlensäure und Stickstoff (ein brennender Holzspahn erlischt in dem Gase auch nach Absorption der Kohlensäure durch Barytwasser); die Flüssigkeit enthält Chlorammonium. Will man die Zersetzung durch eine Gleichung darstellen, so könnte man es durch die folgende :

$$3\,C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)CO_2H + 11\,HCl$$
$$= 2\,C_6H_2Cl_3 \cdot CO_2H + 5\,NH_4Cl + 7\,CO_2 + 2\,N_2,$$

bei deren Aufstellung angenommen ist, dafs ein möglichst grofser Theil des Stickstoffs in NH_4Cl übergeht. Wahrscheinlicher ist es mir jedoch jetzt, dafs bei der Reaction ähnlich wie bei der von V. v. Richter beschriebenen Einwirkung von Cyankalium auf verschiedene Nitrosubstanzen *) für das eintretende Chlor salpetrige Säure NO_2H austritt, von der dann das eine Molecul sofort auf die Amidogruppe einwirkt, welche hier jedoch nicht durch OH, sondern in Folge der anwesenden stark überschüssigen Chlorwasserstoffsäure durch Chlor unter Bildung von Wasser ersetzt wird :

$$C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)CO_2H + 3\,HCl$$
$$= C_6H_2Cl_3 \cdot CO_2H + NO_2H + 2\,H_2O + N_2.$$

Gleichzeitig mag sich dann wohl ein kleinerer Theil nach der ersten Gleichung zersetzen. Vollständig verläuft übrigens die Reaction nach keiner von beiden, denn das Product enthält noch beträchtliche Beimengungen von Nitrokörpern.

Zur Reinigung wird dasselbe nach dem Abfiltriren der zuvor verdünnten Salzsäure wiederholt in Ammoniak gelöst und durch eine Säure wieder ausgefällt, sowie mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es gelingt auf diese Art nur schwer, die hartnäckig anhaftende gelbe Färbung zu beseitigen; man erreicht diefs zwar leichter durch Behandlung

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **4**, 461.

der alkoholischen Lösung der Säure mit Zinn und Salzsäure und Ausfällen mit Wasser; allein die so erhaltene Säure zeigt noch nicht den richtigen Schmelzpunkt und mufs wie vorstehend weiter gereinigt werden. Etwas schneller gelangt man zum Ziele, wenn man in den Reinigungsprocefs eine Sublimation der Säure einschaltet, und eine gewisse färbende Beimengung entfernt, man zweckmäfsig durch Kochen des Baryt- oder eines anderen Salzes mit Thierkohle. Ein gutes Erkennungsmittel für den Grad der Reinheit ist der Schmelzpunkt, welcher bei fortgesetzter Reinigung allmälig von circa 160 bis 203° steigt, wo er constant wird. In Folge der schwierigen Reindarstellung ist die Ausbeute an Trichlorbenzoësäure gering; sie betrug nur in einem Falle 25 pC. der angewandten Chrysanissäure, in der Regel noch weniger.

Die Trichlorbenzoësäure zeigt folgende Eigenschaften: sie bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, blendend weifse Krystallnadeln, die wenn sie fein sind zu einer wollig verfilzten Masse zusammenhängen. Sie ist leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol, wenig löslich in Schwefelkohlenstoff und in heifsem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser und in kaltem verdünntem Alkohol; die alkoholische Lösung trübt sich daher bei Zusatz von Wasser; die Anfangs amorph ausgeschiedene Säure geht bei kurzem Stehen in feine Nadeln über. Durch eine Säure aus ihren Salzen ausgefällt bildet sie einen dicken gallertartigen Niederschlag.

Die Säure schmilzt bei 203° und sublimirt schon bei niedrigerer Temperatur in langen glänzenden Nadeln. Mit Wasserdämpfen ist sie etwas flüchtig.

Zur Analyse war die Substanz über Schwefelsäure getrocknet.

1. 0,2980 Grm. gaben 0,4000 Kohlensäure und 0,0400 Wasser.
2. 0,1690 Grm. gaben, mit CaO geglüht, 0,3269 Chlorsilber.

	Berechnet für $C_6H_2Cl_3 . CO_2H$		Gefunden 1.	2.
C_7	84	37,25	36,61	—
H_3	3	1,33	1,49	—
Cl_3	106,5	47,23	—	47,82
O_2	32	14,19	—	—
	225,5	100,00.		

In ihren Salzen verhält sich die Trichlorbenzoësäure wie eine einbasische Säure.

Trichlorbenzoësaures Silber, $C_6H_2Cl_3 . CO_2Ag$. — Dargestellt durch Lösen der Säure in Ammoniak, Verjagen des Ueberschusses, Fällen mit Silbernitrat und Umkrystallisiren des ausgewaschenen, dicken weifsen Niederschlages aus kochendem Wasser. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in mikroscopischen, zu kleinen Kügelchen concentrisch vereinigten Nadeln aus. Beim Trocknen über Schwefelsäure nahm es einen schwach röthlichen Ton an. Es ist schwer löslich in heifsem, fast unlöslich in kaltem Wasser.

1. 0,2415 Grm. verloren bei 100° nur 0,0010 und gaben 0,1040 Chlorsilber.

2. 0,2755 Grm. gaben 0,1180 Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden 1.	2.
Ag	33,48	32,42	32,24

Trichlorbenzoësaurer Kalk, $(C_6H_2Cl_3 . CO_2)_2Ca + 6 H_2O$. — Dargestellt durch Kochen der Säure mit Wasser und gepulvertem Marmor. Kleine glänzende Nadeln, in heifsem Wasser mäfsig leicht, in kaltem wenig löslich.

0,4725 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren über Schwefelsäure nur 0,0075, bei 160° im Ganzen 0,0850 und gaben 0,0445 Kalk.

	Berechnet	Gefunden
Ca	6,70	6,68
$6 H_2O$	18,09	17,99.

Trichlorbenzoësaurer Baryt, $(C_6H_2Cl_3 . CO_2)_2Ba + 4 H_2O$. — Dargestellt durch Kochen der Säure mit kohlensaurem

Baryt. Kleine glänzende prismatische Krystalle. Löslichkeit wie die des Kalksalzes.

1. 0,2800 Grm. lufttrocken verloren über Schwefelsäure nur 0,0025, bei 160° im Ganzen 0,0290 und gaben 0,0842 kohlensauren Baryt.

2. 0,1683 Grm. des lufttrockenen Salzes, zu dem die Säure aus sogenannter β-Chrysanissäure dargestellt war, verloren über Schwefelsäure nichts, bei 160° 0,0173 und gaben 0,0511 kohlensauren Baryt.

	Berechnet	Gefunden 1.	Gefunden 2.
Ba	20,82	20,91	21,11
$4H_2O$	10,94	10,36	10,28

Trichlorbenzoësäureäther wurde auf dem gewöhnlichen Wege (durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas, Digeriren und Fällen mit Wasser) dargestellt. Er bildet feine weifse Nadeln, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, bei 86° schmelzend.

Trichlorbenzoësäurechlorid, $C_6H_2Cl_3 . COCl$, bildet sich leicht beim Erwärmen der Säure mit Fünffach-Chlorphosphor. Nach dem Verjagen des Phosphoroxychlorids erstarrt der Rückstand beim Erkalten zu einer strahligen Krystallmasse. Das Chlorid löst sich sehr leicht in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in harten prismatischen Krystallen, die bei 36° schmelzen. Es besitzt einen schwachen aber penetranten Geruch.

Trichlorbenzoësäureamid, $C_6H_2Cl_3 . CO(NH_2)$. — Der Versuch, dasselbe durch mehrstündiges Erhitzen des Aethers mit wässerigem Ammoniak auf 100° darzustellen, schlug fehl, indem der Aether unverändert blieb. Das Amid bildet sich aber leicht durch Erwärmen des Chlorids mit Ammoniak. Mit Wasser ausgewaschen und aus siedendem Benzol oder verdünntem Alkohol krystallisirt bildet dasselbe sehr kleine weifse Nadeln, die bei 176° schmelzen. Es ist leicht löslich in Alko-

hol und Aether, schwer in siedendem Benzol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser.

Es ist bereits eine *Trichlorbenzoësäure* bekannt; Jannasch *) erhielt dieselbe durch Oxydation des Trichlortoluols. Eine damit identische Säure erhielt später Beilstein **) durch Oxydation des Trichlortoluoltrichlorids, sowie durch Einwirkung von Chlorkalk auf Dichlorbenzoësäure. Die auf diesen verschiedenen Wegen dargestellte Säure ist mit der aus Chrysanissäure durch Einwirkung von Salzsäure entstehenden isomer; sie schmilzt nämlich schon bei 163°, ihr Kalk- und Barytsalz, welche mit resp. 2 und $3^{1}/_{2}$ Mol. Wasser krystallisiren, verlieren dieses schon über Schwefelsäure, was bei den oben beschriebenen Salzen nicht der Fall ist. Der Aether, das Chlorid und das Amid jener Säure besitzen andere Schmelzpunkte, nämlich resp. 65°, 41° und 167°,5. Zur Unterscheidung der obigen Säure könnte man dieselbe vielleicht, so lange der Ort der Chloratome nicht festgestellt ist, als *β-Trichlorbenzoësäure* bezeichnen.

Es sei mir gestattet, an die obige Beschreibung noch einige Bemerkungen zu knüpfen.

Die Bildung von Trichlorbenzoësäure aus Chrysanissäure ist meines Wissens der einzige bisher beobachtete Fall einer Ersetzung von Nitrogruppen durch Chlor bei Einwirkung von Salzsäure. Ohne Zweifel werden sich jedoch ähnliche Fälle auffinden lassen, und es liegt in meiner Absicht, dahin gehende Versuche anzustellen; vorläufig kann ich schon mittheilen, dafs ich aus der Pikrinsäure auf demselben Wege eine chlorhaltige Substanz erhalten habe, und dafs in dem Product, welches bei Einwirkung von Salzsäure in höherer Temperatur auf die weiter unten zu beschreibende Dinitroparaoxybenzoësäure

*) Diese Annalen **142**, 301.

) Daselbst **152, 234.

entsteht, der Geruch die Anwesenheit gechlorter Phenole erkennen läfst. Es erinnert diese Reaction an die Resultate, welche V. v. Richter *) bei der Einwirkung von Cyankalium auf verschiedene Nitrosubstanzen der aromatischen Reihe erhielt; in diesem Falle wurde die Nitrogruppe durch Cyan ersetzt. In neuester Zeit haben dann ferner L. de Koningk und P. Marquardt **) die Beobachtung gemacht, dafs Nitronaphtalin durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid in Chlornaphtalin übergeht. Alle diese Reactionen zeigen, dafs unter Umständen die Nitrogruppe auch in den aromatischen Substanzen der directen Substitution fähig ist.

Was die Erklärung der bei der Einwirkung von Salzsäure auf Chrysanissäure gleichzeitig stattfindenden Substitution der in letzterer enthaltenen Amidogruppe durch Chlor betrifft, so habe ich bereits oben bei der Bildungsgleichung der Trichlorbenzoësäure davon gesprochen.

3) *Einwirkung von salpetriger Säure. Dinitroparaoxybenzoësäure.*

Die Entstehung von Trichlorbenzoësäure bei Einwirkung von Salzsäure auf Chrysanissäure liefert den Beweis für das Vorhandensein der Carboxylgruppe in letzterer, denn durch die Einwirkung der Salzsäure kann dieselbe nicht entstehen. Nimmt man hierzu, dafs durch die Reduction mit Zinn und Salzsäure die Anwesenheit zweier Nitrogruppen mindestens sehr wahrscheinlich gemacht wird, so bleibt, da die Chrysanissäure ein Körper der Anisreihe ist und sich somit jedenfalls vom Benzol herleitet, für das dritte in derselben enthaltene

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 461.
**) Daselbst 5, 11.

Stickstoffatom keine andere Annahme übrig, als dafs es mit 2 Wasserstoffatomen verbunden ist, denn

$$C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)CO_2H = C_7H_5N_3O_6.$$

Nichtsdestoweniger schien mir diese Annahme unwahrscheinlich. Da die Einwirkung des Ammoniaks auf Substanzen wie Pikrinsäureäther, Trinitroanisol u. s. w., die neben mehreren Nitrogruppen ein OCH_3 oder OC_2H_5 im Benzolkern enthalten, noch unbekannt war, so lag es mir ferne, an die Mitwirkung des Ammoniaks bei der Entstehung der Chrysanissäure zu denken, ehe nicht die Anwesenheit einer Amidogruppe in derselben und ihr leichter Austritt in der Form von Ammoniak direct nachgewiesen war.

Zu ersterem Zweck schien die Griefs'sche Reaction am geeignetsten, welche in diesem Fall um so mehr Interesse bot, als die bereits oben erwähnte, von Beilstein und Kellner durch Reduction der Chrysanissäure mit Schwefelammonium erhaltene Monoamidochrysanissäure $C_7H_7N_3O_4$, welche nach der angenommenen Constitution der Chrysanissäure zwei Amidogruppen enthalten mufste, sich bei der Behandlung mit salpetriger Säure wie eine Monoamidosubstanz verhalten hatte, indem sie eine Azo- (richtiger wohl Diazo-) Verbindung gab, welche, ganz abgesehen von ihrer rationellen Formel, in ihrer Zusammensetzung nur ein Atom Stickstoff mehr enthielt, als die Muttersubstanz :

$$C_7H_7N_3O_4 + NO_2H = C_7H_4N_4O_4 + 2H_2O.$$

In eine kalt gesättigte alkoholische Lösung von Chrysanissäure wurde unter Abkühlung 2 Stunden lang ein Strom von salpetriger Säure eingeleitet. Aus der Flüssigkeit schied sich beim Stehen ein gelbes krystallinisches Pulver ab, welches alle Eigenschaften von unveränderter Chrysanisäure besafs. Es schied sich aus seiner alkoholischen wie wässerigen Lösung in der für die Chrysanissäure charakteristischen Art ab und gab mit Ammoniak ein in glänzenden, hellbraunen

Nadeln krystallisirendes Salz; der durch Salzsäuregas dargestellte Aether schmolz bei 114°. Ein zweiter in derselben Weise ausgeführter Versuch hatte denselben Erfolg.

Ein besseres Resultat wurde erzielt, als unter Bedingungen operirt wurde, welche die sofortige Zersetzung einer etwa entstehenden Diazoverbindung und die Ersetzung der fraglichen Amidogruppe durch Hydroxyl bewirken mufsten. Zu diesem Zweck wurde salpetrige Säure in eine kochende wässerige Lösung von Chrysanissäure eingeleitet. Da die Löslichkeit der Chrysanissäure in kochendem Wasser sehr gering ist, so konnten nur kleine Mengen auf einmal der Operation unterworfen werden; es zeigte sich jedoch bald, dafs das entstehende Product in Wasser weit leichter löslich sei, als Chrysanissäure, und es konnten daher successive neue Antheile der letzteren in die beständig kochende Flüssigkeit eingetragen werden. Man setzt das Einleiten von salpetriger Säure bis zum vollständigen Aufhören der dabei eintretenden Stickstoffentwickelung fort, wozu bei Anwendung einiger Gramm Chrysanissäure zwei bis drei Stunden erforderlich sind.

Aus der so erhaltenen Lösung scheiden sich beim Erkalten grofse glänzende hellgelbe Krystallblätter der weiter unten zu beschreibenden Dinitroparaoxybenzoësäure aus. Durch Concentriren der Mutterlauge gewinnt man noch einen zweiten kleineren Antheil. Die Zersetzung erfolgt sehr glatt und liefert keine Nebenproducte, die Säure wird sofort im Zustande der Reinheit und fast in der theoretischen Menge erhalten. So lieferten z. B. 2,2 Grm. Chrysanissäure 1,97 Grm. der Säure (statt 2,2 Grm., also 90 pC.). Ein anderer Versuch ergab 92 pC. der berechneten Ausbeute.

Dinitroparaoxybenzoësäure, $C_6H_2(NO_2)_2(OH)CO_2H$. Sie entsteht aus der Chrysanissäure nach der Gleichung :

$$C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)CO_2H + NO_2H = C_6H_2(NO_2)_2(OH)CO_2H + H_2O + N_2.$$

Die Säure bildet, selbst in sehr geringer Menge aus heifsem

Wasser krystallisirt grofse, oft über zollgrofse, dünne hellgelbe oder hellbronzefarbene rhombische Tafeln von sehr charakteristischem Aussehen. Sie bestehen nämlich aus zahlreichen, an und über einander gewachsenen kleineren rhombischen Tafeln, die alle parallel orientirt sind und daher auch als Fortwachsungen eines und desselben Individuums betrachtet werden können; die äufsere Form der aus ihnen zusammengesetzten grofsen Tafeln ist bald annähernd regelmäfsig rhombisch, bald durch einseitige Ausbildung mehr pfeilförmig, ihre Ränder werden von den vielfach vorspringenden Ecken der kleinen Rhomben gebildet; der den letzteren zu Grunde liegende spitze Winkel beträgt 82 bis 83°.

Die Säure ist in kochendem Wasser ziemlich reichlich löslich, wenig in kaltem, noch weniger in säurehaltigem. In Alkohol löst sie sich leicht und krystallisirt daraus in vielfach kreuzförmig durchwachsenen länglich achtseitigen Tafeln. Aether löst sie langsam, aber in reichlicher Menge. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 235 bis 237°, läfst sich jedoch nicht ganz scharf bestimmen, da sich die Säure bei dieser Temperatur schon unter Dunkelfärbung und Entwickelung von Gasbläschen zu zersetzen anfängt. An der Luft höher erhitzt verbrennt sie ohne eigentliche Verpuffung. Die an sich nur schwach gefärbte Säure färbt sich am Lichte allmälig gelb; doch ist diese Eigenschaft, welche sie mit ihren Aethern theilt, nicht als besonders charakteristisch anzusehen, da sie bekanntlich sehr vielen Nitroverbindungen zukommt.

Was den chemischen Charakter der Dinitroparaoxybenzoësäure anlangt, so wird sie durch ihre Salze und Aether als eine ausgesprochen zweibasische Säure gekennzeichnet. Sie bildet zwei Reihen von Salzen, saure und neutrale, von denen die sauren noch die Eigenschaften einer starken Säure besitzen, und zwei Aether, deren einer bei Einwirkung von Salzsäure

gas auf die alkoholische Lösung der Säure entsteht und ebenfalls noch den Charakter einer Säure zeigt.

Die Säure selbst ist wasserfrei, wie folgende Analysen zeigen:

1. 0,3645 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,4880 Kohlensäure und 0,0650 Wasser.

2. 0,2888 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, gaben 31,0 CC. Stickstoff bei 16° und 761,3 MM. Barometerstand.

3. 0,2866 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 29,2 CC. Stickstoff bei 2°,5 und 768,7 MM. Barometerstand.

	Berechnet		Gefunden		
			1.	2.	3.
C_7	84	36,84	36,52	—	—
H_4	4	1,75	1,98	—	—
N_2	28	12,28	—	12,49	12,64
O_7	112	49,13	—	—	—
	228	100,00.			

Salze der Dinitroparaoxybenzoësäure. — Es existiren wie erwähnt saure und neutrale Salze. Welches Wasserstoffatom in den ersteren durch das Metall ersetzt ist, habe ich durch einen directen Versuch nicht nachgewiesen; da jedoch das Verhalten der Säure beim Aetherificiren durch Salzsäure und Alkohol, wobei nur ein Aethylradical und zwar nachweislich in die Carboxylgruppe eintritt, für die stärkere Acidität dieser letzteren spricht, so habe ich bei Aufstellung der Formeln der sauren Salze die (auch an sich wahrscheinliche) Annahme gemacht, dafs auch hier das Metall sich in der Carboxylgruppe befindet.

Die Salze der Dinitroparaoxybenzoësäure detoniren beim Erhitzen.

Neutrales Kalisalz, $C_6H_2(NO_2)_2OK \cdot CO_2K + 2\,H_2O$. — Dasselbe wurde dargestellt durch Erwärmen der Säure mit Wasser und der berechneten Menge von reinem kohlensaurem Kali. Es bildet wohlausgebildete Krystalle von orangerother Farbe mit theilweise grünem Flächenschimmer, welche dem

triklinen System angehören. In Wasser ist es sehr leicht löslich, 1 Theil löst sich in 3,1 Theilen Wasser von 16°,5 (Mittel aus zwei Bestimmungen).

Die Analyse ergab:

1. 0,3310 Grm., lufttrocken, verloren bei 100° 0,0335 Grm.
2. 0,3052 Grm., lufttrocken, gaben 0,1359 Chlorkalium.

	Berechnet	Gefunden 1.	Gefunden 2.
K_2	22,99	—	23,35
$2H_2O$	10,55	10,12	—

Gleichzeitig mit diesem Salze scheiden sich aus der Lösung mitunter feine orangerothe Nadeln in sehr geringer Menge aus, welche jedoch beim Umkrystallisiren theilweise wieder Krystalle der ersten Art geben und denselben Wassergehalt besitzen.

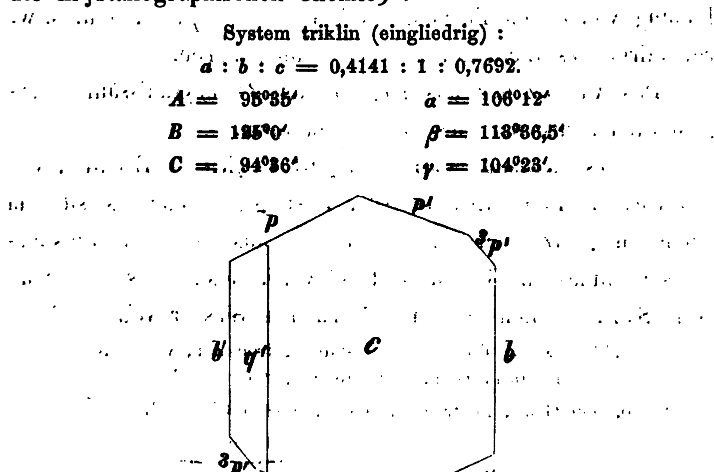
0,0878 Grm. verloren bei 100° 0,0096 = 10,93 pC.

Bei der genaueren krystallographischen Untersuchung des obigen Salzes erhielt ich folgendes Resultat (die Buchstaben haben dieselbe Bedeutung wie in Rammelsberg's Handbuch der krystallographischen Chemie):

System triklin (eingliedrig):

$a : b : c = 0,4141 : 1 : 0,7692.$

$A = 95°35'$	$\alpha = 106°12'$
$B = 125°0'$	$\beta = 113°36,5'$
$C = 94°36'$	$\gamma = 104°23'$.



Octaidflächen	Dodekaidflächen:	Hexaidflächen
fehlen.	$p = a : b : \infty c$	$b = \infty a : b : \infty c$
	$p' = a : b' : \infty c$	$c = \infty a : \infty b : c$
	${}^{3}p' = 3a : b' : \infty c$	
	$q' = \infty a : b' : c$	

	Winkel	
	berechnet	beobachtet
$b : p =$		*115°29′
$b' : p' =$	107°32′	107 47
$b' : {}^{3}p' =$	137 57	138 36
$p : p' =$		*136 52
$p' : {}^{3}p' =$	149 35	149 48
$b : c =$	95 35	95 36
$b' : q' =$	122 21	122 36
$c : q' =$		*142 4
$p : q' =$	101 48	
$p' : q' =$	128 22	
${}^{3}p' : q' =$	186 4	185 48
$p : a =$		*123 40
$p' : a =$		*120 48
${}^{3}p' : c =$	107 57	

Die Krystalle sind tafelförmig durch vorwiegende Ausbildung von c; die Flächen der Vertikalzone p, p', b u. s. w. reflectiren das Licht mit deutlich grüner Farbe.

Das Kalisalz der aus sogenannter β-Chrysanissäure dargestellten Säure hat dieselbe Krystallform.

Saures Kalisalz, $C_6H_2(NO_2)_2OH . CO_2K$. Erhalten wie das vorige. Beim Erkalten der Lösung scheidet es sich in schmalen glänzenden gelben Blättchen aus, die kein Krystallwasser enthalten. Es ist weit schwerer löslich als das neutrale Salz, nämlich erst in 135 Theilen Wasser von 16°,5.

1. 0,4380 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 100° nur 0,0011 Grm. und gaben 0,1220 Chlorkalium.

2. 0,3060 Grm., lufttrocken, gaben 0,0845 Chlorkalium.

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
K	14,69	14,61	14,48.

Neutrales Barytsalz; $[C_6H_2(NO_2)_2O.CO_2]_2Ba_2 + 7H_2O$. — Dargestellt durch Sättigen der heifsen Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryt. Aus dem Filtrat scheidet es sich in schönen tief gelben glänzenden Nadeln aus. Bei der Darstellung dieses Salzes mufs man die Vorsicht beobachten, von vornherein nicht zu wenig Wasser anzuwenden; im anderen Falle scheidet sich ein schweres braunes Pulver — wahrscheinlich ein wasserärmeres Salz — aus, welches sich nur sehr schwer und in sehr grofsen Mengen kochenden Wassers wieder löst. Dasselbe findet statt bei dem Versuch, das Salz umzukrystallisiren.

1. 0,3065 Grm. lufttrocken, verloren bei 160° 0,0450 Grm. Der jetzt schön rothe Rückstand gab 0,1636 schwefelsauren Baryt.

2. 0,3700 Grm. lufttrocken, von einer zweiten Darstellung, verloren bei 160° 0,0553 Grm. und gaben 0,2000 schwefelsauren Baryt.

	Berechnet	Gefunden 1.	Gefunden 2.
Ba_2	32,16	31,38	31,78
$7H_2O$	14,79	14,68	14,95

Saures Barytsalz, $[C_6H_2(NO_2)_2OH.CO_2]_2Ba_2 + 5H_2O$. — Es wurde erhalten durch Auflösen berechneter Mengen des vorigen Salzes und freier Säure in kochendem Wasser. Die von einer geringen Ausscheidung eines dichten körnigen braunen Pulvers abfiltrirte Lösung gab beim Erkalten feine lange, sternförmig vereinigte, gelbe Nadeln, neben rhombischen im Aussehen denen der freien Säure ähnlichen Tafeln, welche sich durch Abschlämmen von einander trennen liefsen. Es lag daher die Vermuthung nahe, dafs sich das gewünschte Salz nicht gebildet habe. Beim Umkrystalliren aus kochendem Wasser gaben die rhombischen Tafeln jedoch nur Nadeln vom Aussehen der zuerst erhaltenen und derselben Zusammensetzung.

1. 0,2444 Grm., lufttrocken, verloren bei 160° 0,0324 Grm. und gaben 0,0818 schwefelsauren Baryt.

2. 0,3055 Grm., durch Umkrystallisiren der rhombischen Tafeln erhalten, verloren bei 160° 0,0410 Grm. und gaben 0,1038 schwefelsauren Baryt.

	Berechnet	Gefunden 1.	Gefunden 2.
Ba	20,12	19,68	19,98
$5 H_2O$	13,22	13,26	13,42.

Dieses Salz färbt sich beim Entwässern nur dunkler gelb.

Neutrales Silbersalz, $C_6H_2(NO_2)_2OAg . CO_2Ag$. — Bei Darstellung dieses Salzes fand ich insofern einige Schwierigkeiten, als es anfänglich nicht gelingen wollte, ein Salz mit richtigem Silbergehalt zu erhalten.

Dinitroparaoxybenzoësäure wurde in Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammoniak verjagt, die Lösung durch Silbernitrat gefällt, der orangefarbene Niederschlag ausgewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Beim Erkalten schieden sich hellbraune glänzende, 5 bis 6 MM. lange prismatische Krystalle aus, welche jedoch bei der Analyse einen um circa 2 pC. zu niedrigen Silbergehalt zeigten. Umkrystallisiren aus kochendem Wasser änderte hierin nichts. Dasselbe Resultat erhielt ich bei neuen Darstellungen, bei welchen mitunter neben den prismatischen Krystallen ein orangefarbenes, scheinbar amorphes, aber aus Aggregaten mikroscopischer Nadeln bestehendes Salz erhalten wurde, welches übrigens denselben Silbergehalt zeigte. Ich unterlasse es, die einzelnen Analysen anzuführen; sie gaben im Mittel 46,06 pC. Silber (Maximum 46,48, Minimum 45,67) statt 48,87 pC.

Ein besseres Resultat wurde beim Kochen der Säure mit einem kleinen Ueberschufs von frisch gefälltem kohlensaurem Silber erhalten. Aus dem Filtrat schied sich das Salz in braunen, zu warzenförmigen Drusen vereinigten, meist schwach

gekrümmten Nadeln aus. Auch die Analyse dieses Salzes gab indefs Zahlen, die an Genauigkeit zu wünschen übrig lassen.

1. 0,2340 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,1125 Silber.

2. 0,2826 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,1518 Chlorsilber.

3. 0,2295 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,1470 Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden 1.	2.	3.
Ag	48,87	48,08	48,32	48,22

Saures Silbersalz, $C_6H_2(NO_2)_2OH.CO_2Ag$. — Ich habe an einem anderen Orte *) angegeben, dafs dasselbe nicht zu erhalten sei, später ist es mir indefs gelungen. Jener negative Erfolg hatte sich bei dem Versuch ergeben, das fragliche Salz aus dem neutralen durch gleichzeitiges Auflösen mit der berechneten Menge freier Säure oder durch Wechselzersetzung aus dem sauren Kalisalz darzustellen. In beiden Fällen wurde das neutrale Silbersalz (diefsmal sogar mit etwas höherem Silbergehalt, nämlich durchschnittlich 47,15 pC.) erhalten und schied es sich unter den jetzt veränderten Umständen theilweise in glänzenden kupferbraunen oder broncefarbenen Schüppchen aus.

Auch hier führte die Anwendung des frisch gefällten kohlensauren Silbers zum Ziele. Die durch Kochen der Säure mit der berechneten Menge desselben erhaltene Lösung gab beim Erkalten glasglänzende orangefarbene nadelförmige Krystalle, gleichzeitig jedoch einige Drusen des braunen neutralen Salzes; bei einiger Vorsicht läfst sich das erstere im feuchten Zustande vollkommen von dem letzteren befreien.

1. 0,2052 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,0872 Chlorsilber.

2. 0,3560 Grm., bei 100° getrocknet, von einer zweiten Bereitung, gaben 0,1136 Chlorsilber.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 652.

	Berechnet	Gefunden 1.	2.
Ag	32.24	31,99	31,91.

Aether der Dinitroparaoxybenzoësäure. — Von den Aethern will ich zuerst den sauren beschreiben, da er den zweckmäfsigsten Ausgangspunkt für die Darstellung des neutralen bildet.

Monoäthyläther, $C_6H_2(NO_2)_2OH . CO_2(C_2H_5)$. — Derselbe entsteht, wie bereits erwähnt, durch Behandlung der alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas. Nach dem Ausfällen mit Wasser wird er durch Umkrystallisiren gereinigt. Der Aether ist in reinem Zustand fast farblos; er krystallisirt aus heifsem Wasser in sehr feinen langen, schwach gekrümmten Nadeln, aus verdünntem Alkohol in feinen, verfilzten Nadeln, aus Alkohol in derberen büschelförmig vereinigten Nadeln. In kaltem Wasser ist er so gut wie unlöslich. Der Aether schmilzt bei 87°; denselben Schmelzpunkt besitzt auch der Aether der aus sog. β-Chrysanissäure dargestellten Säure.

In chemischer Beziehung zeigt der Monoäthyläther das Verhalten einer Säure. Er löst kohlensaure Salze unter Entwickelung von Kohlensäure. Beim Kochen mit Ammoniak oder kohlensauren Alkalien wird er nicht angegriffen, denn Säuren scheiden ihn aus diesen Lösungen unverändert ab. Durch ätzende Alkalien wird er in der Wärme schnell verseift.

0,2308 Grm., geschmolzen, gaben 0,3567 Kohlensäure und 0,0720 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C_9	42,19	42,15
H_8	3,12	3,47.

Kalisalz des Monoäthyläthers, $C_6H_2(NO_2)_2OK . CO_2(C_2H_5)$. — Vermischt man eine alkoholische Lösung des Aethers mit alkoholischer Kalilösung, so entsteht eine gelatinöse rothe Masse, die sich nach einigen Augenblicken in ein Haufwerk schmaler gelber Nadeln verwandelt. Zur Analyse wurden

dieselben mit Alkohol ausgewaschen und aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt.

Schöne gelbe dicht verfilzte Nadeln.

1. 0,2328 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,0597 Chlorkalium.
2. 0,2740 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, von einer zweiten Darstellung, gaben 0,0716 Chlorkalium.
3. 0,2333 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,3130 Kohlensäure und 0,0544 Wasser.

	Berechnet		Gefunden		
			1.	2.	2.
C_9	108	36,72	—	—	36,59
H_7	7	2,38	—	—	2,59
N_2	28	9,52	—	—	—
K	39,1	13,29	13,45	13,70	—
O_7	112	38,09	—	—	—
	294,1	100,00			

Das Salz ist auch auf viel einfachere Art darstellbar durch Lösen des Aethers in kohlensaurem Kali. Seiner Zusammensetzung entsprechend ist es sowohl in Wasser als in Alkohol schwer löslich.

10,144 Grm. einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten wässerigen Lösung hinterliefsen beim Verdampfen 0,0895 Grm.

10,127 Grm. einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung in 92procentigem Alkohol hinterliefsen 0,0310 Rückstand.

Hiernach löst sich das Salz in 113 Theilen Wasser und in 327 Theilen Alkohol von 92 pC.

Silbersalz des Monoäthyläthers, $C_6H_2(NO_2)_2OAg.CO_2(C_2H_5)$. — Feine schön gelbrothe Nadeln, in heifsem Wasser nicht unbeträchtlich, in kaltem wenig löslich, unlöslich in Alkohol. Durch Wechselzersetzung mit Silbernitrat aus dem Kalisalz dargestellt enthält es, ähnlich wie das auf analogem Wege erhaltene neutrale dinitroparaoxybenzoësaure Silber, zu wenig Silber.

0,2844 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,1085 Chlorsilber = 28,72 pC. Silber. Die Berechnung erfordert 29,75

Reiner erhält man es durch Sättigen des Aethers mit frisch gefälltem kohlensaurem Silber in heifser wässeriger Lösung; die beim Erkalten auskrystallisirte Verbindung gab folgende Zahlen :

0,2172 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,0635 Silber.

	Berechnet	Gefunden
Ag	29,75	29,24.

Es bleibt nun noch der Beweis zu führen, dafs der vorstehend beschriebene Aether die Formel

$$C_6H_2(NO_2)_2OH . CO_2(C_2H_5)$$

und nicht

$$C_6H_2(NO_2)_2O(C_2H_5) . CO_2H$$

besitzt. Für diese an sich wahrscheinlichere Annahme spricht das Verhalten des Aethers gegen Ammoniak und kohlensaure Alkalien. Ich habe nämlich gefunden, dafs eine Anzahl mehrfach nitrirter Derivate des Benzols, welche gleichzeitig die Gruppe OCH_3 oder OC_2H_5 an Stelle eines Benzol-Wasserstoffs enthalten, von Ammoniak sehr leicht in der Weise zersetzt werden, dafs die Gruppe NH_2 an Stelle jener tritt *). Enthalten derartige Benzolderivate gleichzeitig die Aethergruppen $CO_2(CH_3)$ oder $CO_2(C_2H_5)$, so werden diese entweder gar nicht angegriffen, oder es entsteht das entsprechende, die Gruppe $CO_2(NH_4)$ enthaltende Ammoniaksalz. Eine nur ein Methylradical und dieses, nach den Untersuchungen von Graebe **) und von Kraut ***) über das Gaultheriaöl, unzweifelhaft in der Carboxylgruppe enthaltende Substanz, das zweifach-nitrirte Gaultheriaöl,

$$C_6H_2(NO_2)_2OH . {}^mCO_2(CH_3),$$

bildet dagegen, wie schon Cahours †) beobachtet hat, mit Ammoniak einfach das Salz

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 879.

**) Diese Annalen 136, 124.

***) Zeitschrift für Chemie 1865, 585.

†) Diese Annalen 69, 230.

$C_6H_2(NO_2)_2ONH_4 \cdot CO_2(CH_3)$

ohne einer weiteren Veränderung zu unterliegen.

Der Monäthyläther der Dinitroparaoxybenzoësäure verhält sich nun gegen Ammoniak wie diese letztere Substanz.

Hinsichtlich des Verhaltens gegen kohlensaure Alkalien habe ich ferner beobachtet, dafs die eine der a. a. O. aufgezählten Substanzen, welche ich bis jetzt in dieser Beziehung geprüft habe, nämlich die weiter unten zu beschreibende Dinitroanissäure $C_6H_2(NO_2)_2OCH_3 . CO_2H$, beim Kochen damit wenigstens theilweise in der Art zersetzt wird, dafs OCH_3 durch OH ersetzt wird, wodurch die soeben beschriebene Dinitroparaoxybenzoësäure entsteht. Der Monäthyläther der letzteren wird dagegen von kohlensauren Alkalien nicht zersetzt.

Dieser Aether hat sonach unzweifelhaft die ihm beigelegte Constitution.

Diäthyläther, $C_6H_2(NO_2)_2O(C_2H_5) . CO_2(C_2H_5)$. — Zur Darstellung des Diäthyläthers bieten sich verschiedene Wege dar. Ich versuchte es zunächst, ihn in analoger Weise, wie z. B. den Diäthyläther der Oxybenzoësäure, durch Erhitzen des Monäthyläthers mit den berechneten Mengen von Kalihydrat und Jodäthyl unter Zusatz von Alkohol in einer zugeschmolzenen Röhre darzustellen. Bei 110 bis 120° trat (aufser der sofort beim Vermischen der Substanzen stattfindenden Bildung des Kalisalzes des Monoäthers) keine weitere Einwirkung ein, nach vierstündigem Erhitzen auf 150 bis 160° war der Röhreninhalt schwarz und gab bei der weiteren Behandlung nur schwarze theerartige Producte. Für Nitrosubstanzen scheint sich diese Methode sonach nicht zu eignen.

Eben so wenig gelang es mir, den Diäthyläther aus dem fertigen Kalisalz des Monoäthers und Jodäthyl durch Kochen oder Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 100° mit oder ohne Zusatz von Alkohol zu erhalten. Bei gleichzeitigem

Zusatz von Alkohol war zwar nach mehrstündigem Erhitzen auf 100° eine Einwirkung eingetreten (die Nadeln des Kalisalzes waren verschwunden), allein der Röhreninhalt gab ebenfalls nur braune ölige Substanzen.

Sehr leicht bildet sich der Diäthyläther dagegen aus dem Silbersalz des Monoäthyläthers durch Erwärmen mit Jodäthyl. Man erwärmt ohne Zusatz von Alkohol bis die Reaction vollendet ist, destillirt das überschüssige Jodäthyl ab, extrahirt den Rückstand mit heifsem Alkohol und fällt das eingeengte Filtrat durch Wasser. Aus der Anfangs trüben Flüssigkeit scheidet sich der Aether nach etwa 24 Stunden in Form feiner Nadeln oder schmaler Blättchen ab. Man reinigt ihn, wenn man es nur mit kleinen Mengen zu thun hat, am Besten durch Wiederholung des Verfahrens. Der so erhaltene Aether schmilzt bei 59°.

Weniger rein erhält man den Aether durch Zersetzung des neutralen dinitroparaoxybenzoësauren Silbers mit Jodäthyl. Der so dargestellte Aether schmolz zwischen 60 und 70° und es wollte auch nicht gelingen, denselben vollständig zu reinigen. Wendet man zu der Zersetzung des Silbersalzes eine *alkoholische Lösung* von Jodäthyl an, so verläuft die Reaction ebenso, wie es Stenhouse *) für die Darstellung des Pikrinsäureäthers angiebt, d. h. es wird nur sehr wenig Aether gebildet, während der gröfste Theil der Dinitroparaoxybenzoësäure regenerirt wird.

Der Diäthyläther der Dinitroparaoxybenzoësäure bildet, aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt, dünne schmale fast farblose Blättchen, die bei 59° schmelzen. Er löst sich in warmem Alkohol leicht und krystallisirt daraus beim Erkalten in kleinen Nadeln.

0,2433 Grm. gaben 0,4105 Kohlensäure und 0,0965 Wasser.

---

*) Diese Annalen **141**, 79.

	Berechnet	Gefunden
C_{11}	46,48	46,16
H_{12}	4,23	4,41.

Ich kann diesen Gegenstand nicht verlassen, ohne eine Reaction zu erwähnen, deren Aufklärung mir allerdings noch nicht geglückt ist. Versetzt man eine alkoholische Lösung des soeben beschriebenen Diäthyläthers mit alkoholischer Kalilösung, so nimmt die Flüssigkeit nach wenigen Augenblicken eine prachtvolle gesättigte carmoisin- oder fuchsinrothe Färbung an. Diese Färbung ist sehr unbeständig, sie verschwindet bei längerem Stehen, während sich das neutrale Kalisalz der Dinitroparaoxybenzoësäure abscheidet. Zusatz von Wasser beschleunigt diese Zersetzung wesentlich, Kochen bewirkt sie augenblicklich. Säuren entfärben die Lösung ebenfalls, die Färbung tritt aber bei genügendem Zusatz von alkoholischer Kalilösung wieder ein. Zersetzt man die rothe Flüssigkeit durch einen Strom von Salzsäuregas, leitet denselben dann bis zur Sättigung ein, digerirt einige Zeit und fällt mit Wasser, so scheidet sich wieder der oben beschriebene Diäthyläther aus. Schüttelt man die durch Schwefelsäure entfärbte rothe Lösung mit Aether, filtrirt von ausgeschiedenem schwefelsaurem Kali ab und destillirt den Alkohol und Aether ab, so hinterbleibt ein gelber Rückstand, der sich mit alkoholischer Kalilösung wieder schön roth färbt und mit Ammoniak behandelt in Chrysanissäure übergeht. Diese Zersetzungen sprechen dafür, dafs die rothe alkoholische Lösung eine Säure

$$C_6H_2(NO_2)_2O(C_2H_5) . CO_2H$$

enthält, in der noch das eine Oxäthyl enthalten ist, dafs also die Reaction auf einer nur theilweise verseifenden Wirkung der kalten alkoholischen Kalilösung beruht; gleichwohl ist dadurch das Auftreten der eigenthümlichen Färbung nicht erklärt, denn das Kalisalz der, der angenommenen Säure ho-

mologen Dinitroanissäure, $C_6H_2(NO_2)_2O(CH_3).CO_2K$, von welcher noch die Rede sein wird und welche ganz dieselbe Reaction zeigt, ist gelb (wasserfrei orange) und in Alkohol unlöslich. Nur so viel steht fest, dafs die Reaction durch das Vorhandensein der Gruppen $O(CH_3)$ oder $O(C_2H_5)$ im Benzolkern bedingt ist, obwohl sie nicht damit nothwendig verknüpft ist, denn weder Di- noch Trinitroanisol zeigen sie.

Es erübrigt nur noch, die oben beschriebene Säure mit bereits bekannten von derselben Zusammensetzung kurz zu vergleichen. Barth *) hat durch Einwirkung von Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht auf Paraoxybenzoësäure eine Säure erhalten, die im Wesentlichen Dinitrosäure war und aus Wasser in sternförmig verwachsenen Nadeln krystallisirte. Hiernach scheint sie von meiner Säure verschieden zu sein, doch läfst sich diefs, da weitere Angaben fehlen, nicht mit Sicherheit entscheiden. Auch der Schmelzpunkt des Aethers, den Barth direct aus dem Paraoxybenzoësäureäther darstellte und als farblose, schon unter 100° schmelzende Nadeln beschreibt, bietet hierzu keinen Anhalt. Um durch eigene Anschauung ein Urtheil über die Identität oder Nichtidentität beider Säuren zu gewinnen, habe ich eine kleine Menge Paraoxybenzoësäure (aus Aloë nach dem Verfahren von Hlasiwetz **) dargestellt) nach der Vorschrift von Barth nitrirt und dabei eine bei circa 140° schmelzende Säure erhalten; der durch Salzsäuregas in alkoholischer Lösung dargestellte Aether bildete Anfangs kleine Tröpfchen, die jedoch allmälig erstarrten und bei 58° schmolzen. Hiernach scheinen die beiden Säuren ebenfalls verschieden zu sein, jedoch mufs ich bemerken, dafs ich mich von der Reinheit der zuletzt erwähnten Substanzen nicht durch Analysen überzeugt habe.

---

*) Zeitschrift für Chemie 1866, 647.

) Diese Annalen **134, 287.

Von der ebenfalls gleich zusammengesetzten Dinitrosalicylsäure ist die obige Säure durchaus verschieden. Diefs beweist schon der Wassergehalt *), der Schmelzpunkt **) und die Eisenchloridreaction der ersteren; die wässerige Lösung der Dinitroparaoxybenzoësäure giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

4) *Einwirkung von Alkalien.*

Die gröfsere Beweglichkeit, welche die Gegenwart mehrerer Nitrogruppen anderen die Benzolwasserstoffatome substituirenden Elementen oder Gruppen zu ertheilen pflegt, liefs erwarten, dafs sich die nunmehr direct nachgewiesene Amidogruppe der Chrysanissäure schon bei Einwirkung von Alkalien durch die Hydroxylgruppe ersetzen lassen würde.

Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt. Kocht man Chrysanissäure oder ihren Aether mit ätzenden Alkalien, so färbt sich die Anfangs dunkle Flüssigkeit unter starker Ammoniakentwickelung heller, und säuert man nach dem Aufhören der letzteren an, so scheidet sich die im vorigen Ab-

---

*) Da eine Analyse der wasserhaltigen Säure nicht vorhanden zu sein scheint, so mag hier die Analyse eines Präparates eine Stelle finden, welches aus dem Dinitrosalicylsäuremethyläther (aus Gaultheriaöl nach dem Verfahren von Cahours, diese Annalen **69**, 230 dargestellt) erhalten und aus heifsem Wasser umkrystallisirt war.

0,2023 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,2515 Kohlensäure und 0,0480 Wasser.

Die Formel $C_6H_2(NO_2)_2OH.CO_2H + H_2O$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	34,15	33,91
H	2,44	2,63.

**) Ueber den Schmelzpunkt der Dinitrosalicylsäure habe ich keine genaue Angabe finden können. Nach meiner Beobachtung fängt die wasserhaltige Säure bei etwa 110° zu schmelzen an, wird bei steigender Temperatur, während das Wasser in kleinen Gasbläschen entweicht, wieder fest und schmilzt nun erst bei 165°.

schmitt ausführlich beschriebene Dinitroparaoxybenzoësäure mit allen ihren charakteristischen Eigenschaften aus. Ein Theil der zu den oben aufgezählten Verbindungen erforderlichen Säure war auf diesem Weg dargestellt worden.

Die Reaction verläuft nach der Gleichung :

$$C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)CO_2H + 2KOH = C_6H_2(NO_2)_2OK . CO_2K + NH_3 + H_2O.$$

Jedoch auch hier scheint die Zersetzung nicht gleich so weit zu gehen, sondern zuerst ein intermediäres Product zu entstehen, welches ich freilich nicht habe festhalten können. Es wurde schon erwähnt, dafs beim Zusammenbringen von Chrysanissäure mit der Lösung des Alkali's eine Dunkelfärbung eintritt. Am Besten läfst sich dieselbe beobachten, wenn man Chrysanissäure oder eine ihrer Verbindungen in einige Tropfen einer starken wässerigen oder besser alkoholischen Kalilösung, welche sich in einem Porcellanschälchen befinden, einträgt; die hierbei eintretende fast schwarze Färbung, zu deren Hervorbringung die kleinsten Spuren von Chrysanissäure genügen, läfst sich sehr wohl zu ihrer Erkennung benutzen. Nach einiger Zeit, schneller bei Zusatz von Wasser, entsteht eine gelbe Lösung. Auch in Lösungen tritt diese Dunkelfärbung ein; vermischt man z. B. eine nicht zu verdünnte Lösung von chrysanissaurem Kali mit Natronlauge, so entsteht alsbald eine tief rothbraune, in's Olivengrüne ziehende Flüssigkeit. Mit Salzsäure übersättigt giebt dieselbe einen Niederschlag von Chrysanissäure, ein Beweis, dafs die Amidogruppe noch nicht aus dem Molecul gelöst war; diefs tritt erst beim Erwärmen und zwar nach und nach ein.

Ich vermuthe, dafs die erste Phase der Reaction in der Bildung einer Substanz besteht, welche auch in der Amidogruppe ein Metallatom enthält, z. B.

$$C_6H_2(NO_2)_2 . NHK . CO_2K ;$$

es ist mir jedoch, wie erwähnt, nicht gelungen, ein derartiges

Salz, dessen Existenz nichts Unwahrscheinliches hat, da die Chrysanissäure in vielen Beziehungen das Verhalten eines Säureamids zeigt, zu isoliren. Bei einem in dieser Absicht angestellten Versuch wurde eine alkoholische Lösung von etwa 1 Grm. Chrysanissäure mit alkoholischer Kalilösung vermischt, der entstandene grünlich-schwarze Niederschlag zuerst mit Alkohol, dann mit Aetheralkohol ausgewaschen. Er färbte sich jedoch hierbei zusehends heller und das wohl noch nicht ganz ausgewaschene Product zeigte zuletzt nach dem Abpressen und Trocknen über Schwefelsäure nur noch eine grünlichgelbe Farbe und die Zusammensetzung des chrysanissauren Kali's.

0,2456 Grm. bei 110° getrocknet gaben 0,0852 schwefelsaures Kali = 15,57 pC. K. Das chrysanissaure Kali enthält 14,75 pC. K.

5) *Einwirkung der Salpetersäure.*

Cahours giebt an, dafs die Chrysanissäure durch Kochen mit Salpetersäure in *Pikrinsäure* verwandelt wird. Ich kann diese Angabe bestätigen. Die Einwirkung ist bei Anwendung rauchender Säure (drei Theile) sehr heftig; giefst man die Flüssigkeit nach halbstündigem gelindem Sieden in Wasser, so scheidet sich der gröfste Theil der Pikrinsäure aus, während ein anderer Theil gelöst bleibt. Die aus beiden Antheilen erhaltene Säure wurde an folgenden Eigenschaften als Pikrinsäure erkannt :

Die Säure schmolz bei 119°. Ihr Ammoniaksalz bildete lange glänzende Nadeln. Das Kalisalz krystallisirte in gelben Nadeln und verpuffte heftig, mit Schwefelsäure abgedampft gaben 0,2395 Grm. 0,0738 Grm. schwefelsaures Kali = 14,21 pC. K (berechnet 14,68). Die gesättigte Lösung in heifsem Benzol bildete beim Erkalten glänzende, an der Luft in wenigen Augenblicken trübe werdende Krystalle vom Aussehen der zum Vergleich aus käuflicher Pikrinsäure dargestellten Verbindung, die bei 70° zu schmelzen anfingen, ohne sich

jedoch selbst bei 95° ganz zu verflüssigen (wahrscheinlich in Folge andauernder Verflüchtigung von Benzol) *).

Als charakteristisch erwies sich endlich noch die von Graebe **) beschriebene, aus der alkoholischen Lösung in feinen rothen Nadeln krystallisirende Pyrenverbindung. Der Schmelzpunkt der aus obiger Säure wie der aus käuflicher Pikrinsäure dargestellten Verbindung lag bei 217°.

6) *Einwirkung von Schwefelsäure.*

Der Vollständigkeit halber sei hier noch des Verhaltens der Chrysanissäure gegen Schwefelsäure mit wenig Worten erwähnt.

Verdünnte Schwefelsäure (3 Theile auf 5 Theile Wasser) wirkte, 10 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr mit Chrysanissäure auf 170° erhitzt, nicht ein. Nachdem dieselbe Röhre eben so lange auf 200° erhitzt war, erschien ihr Inhalt dunkelbraun, während ein Theil der Chrysanissäure noch unzersetzt war. Die Röhre wurde daher wieder zugeschmolzen und nochmals 10 Stunden auf 200° erhitzt. Nun bestand ihr Inhalt aus einer klaren dunkelbraunen Flüssigkeit mit einem schwarzen Bodensatz. Beim Oeffnen zeigte sich kaum ein Druck, erst allmälig trat eine Entwickelung von Kohlensäure ein. Der schwarze Bodensatz bestand hauptsächlich aus Kohle, die Flüssigkeit enthielt nur Spuren von organischer Substanz, aber grofse Mengen von schwefelsaurem Ammoniak. Die Chrysanissäure war also vollständig zerstört worden.

7) *Einwirkung von Cyankalium.*

Wie andere höher nitrirte Verbindungen, so giebt auch die Chrysanissäure bei Einwirkung von Cyankalium eine in

---

*) In Kekulé's Lehrbuch **2**, 47 ist der Schmelzpunkt des Pikrinsäure-Benzols durch einen Druckfehler zu 149° angegeben. Fritzsche (diese Annalen **109**, 247) giebt 85 bis 90° an.

) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **2, 742.

die Reihe der *Isopurpursäuren* gehörige Säure. Ihr Kalisalz scheidet sich beim Vermischen der Lösungen von chrysanissaurem Ammoniak und Cyankalium als ein ziegelrothes Pulver aus. Ich habe diese Verbindung nicht näher untersucht.

IV. Rückbildung der Chrysanissäure. Bildung bei ihrer Darstellung. Dinitroanissäure.

Eben so leicht, wie die Chrysanissäure bei Einwirkung der Alkalien die Amidogruppe in Form von Ammoniak verliert, eben so leicht läfst sie sich durch Behandlung des Dinitroparaoxybenzoësäure-Diäthyläthers mit Ammoniak regeneriren, indem der Complex OC_2H_5 durch NH_2 ersetzt wird :

$$C_6H_2(NO_2)_2O(C_2H_5).CO_2(C_2H_5) + NH_3 + H_2O$$
$$= C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)CO_2H + 2\,C_2H_5.OH.$$

Man führt den Versuch am Besten in der Weise aus, dafs man den genannten Aether einige Stunden mit wässerigem Ammoniak in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100° erwärmt, jedoch tritt die Zersetzung auch in offenen Gefäfsen bei anhaltendem Kochen ein. Häufig bleibt dabei ein Theil ungelöst, den man am Aussehen und Schmelzpunkt leicht als Chrysanissäure-Aether erkennt, entstanden durch eine intermediäre Reaction :

$$C_6H_2(NO_2)_2O(C_2H_5).CO_2(C_2H_5) + NH_3$$
$$= C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)CO_2(C_2H_5) + C_2H_5.OH,$$

und diese Reaction tritt *ausschliefslich* bei möglichstem Ausschlufs von Wasser, also bei Anwendung von alkoholischem Ammoniak ein. Niemals habe ich dagegen bei den von mir eingehaltenen Versuchsbedingungen beobachtet, dafs auch die andere Oxäthylgruppe durch NH_2 ersetzt und so ein Diamid entstanden wäre. Es gilt diefs nicht nur für die in Rede stehende Substanz, sondern auch für eine bereits früher erwähnte Reihe anderer, deren Veränderung unter dem Einflufs des Ammoniaks ich an einem anderen Orte besprochen habe und zu denen ich jetzt

noch den Aether der Dinitroanissäure hinzufügen kann. Der Chrysanissäureäther wird von wässerigem Ammoniak bei 100° fast gar nicht angegriffen.

In allen Fällen erhält man die durch die Reaction entstehende Chrysanissäure in Form ihres Ammoniaksalzes, welches durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann. Ein so erhaltenes Product gab bei der Stickstoffbestimmung folgende Zahlen :

0,1236 Grm. gaben 25,3 CC. Stickstoff bei 20° und 753,3 MM. Druck.

	Berechnet	Gefunden
N_4	22,95	23,11.

Die aus dem Ammoniaksalz abgeschiedene Säure zeigt alle Eigenschaften der Chrysanissäure; der durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung derselben dargestellte Aether schmilzt bei 114°.

Die eben besprochene Rückbildung der Chrysanissäure aus einem ihrer Derivate bei Einwirkung des Ammoniaks führte mich auf den Gedanken, dafs die Chrysanissäure bei ihrer Darstellung auf ähnliche Art entstehe. Als von der Darstellung der Chrysanissäure die Rede war, habe ich erwähnt, dafs beim Nitriren der Nitroanissäure eine grofse Menge von Dinitroanisol entsteht, und dafs man sich des verdünnten Ammoniaks bedient, um die in dem Reactionsproduct enthaltenen Säuren von ersterem zu trennen. Es lag nun nahe, anzunehmen, dieses Reactionsproduct enthalte *Dinitroanissäure,* aus welcher die Chrysanissäure erst bei Einwirkung des Ammoniaks entsteht. Und so verhält es sich auch.

Dafs das Product der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Nitroanissäure keine fertig gebildete Chrysanissäure enthält, erkennt man leicht, wenn man dasselbe in alkoholische oder wässerige Kalilösung einträgt; es entsteht dann nicht die für Chrysanissäure charakteristische fast schwarze Färbung, sondern bei Anwendung von alkoholischem Kali die schön fuchsinrothe,

welche durch die Gegenwart der Complexe OCH_3 oder OC_2H_5 im Benzolkern bedingt ist, und beim Erwärmen entwickelt sich kein Ammoniak. Durch Behandlung des genannten Products mit verdünntem kohlensaurem Natron und Ausfällen der Lösung mit Salzsäure gelingt es leicht, die Dinitroanissäure zu erhalten, allerdings gemengt mit unveränderter Nitroanissäure, von welcher sie mitunter nicht ganz leicht zu trennen ist. Man darf die Natronlösung nicht durch Abdampfen concentriren, weil dann ein Theil der Dinitroanissäure in Dinitroparaoxybenzoësäure übergeht. Man reinigt die Dinitroanissäure durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Wasser oder Alkohol.

Dinitroanissäure, $C_6H_2(NO_2)_2OCH_3.CO_2H$. — Sie bildet aus Alkohol krystallisirt feine, schwach gelbliche Nadeln, aus heifsem Wasser krystallisirt über zolllange glänzende Nadeln, welche bei 173° schmelzen. Sie ist leicht löslich in warmem Alkohol, reichlich in kochendem Wasser, kaum in kaltem. Die Säure bildet beim Absättigen mit Carbonaten Salze, wird aber schon beim Kochen mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Alkali angegriffen und sogleich durch ätzende Alkalien zersetzt, unter Bildung der oben beschriebenen Dinitroparaoxybenzoësäure. In alkoholischer Kalilösung löst sich die Dinitroanissäure mit prächtig purpurvioletter Farbe.

Löst man die Säure in sehr verdünntem Ammoniak und fällt die Lösung sofort wieder durch eine Säure aus, so erhält man sie fast unverändert wieder. Bei längerer Einwirkung oder bei Anwendung von stärkerem Ammoniak und namentlich beim Erwärmen entsteht mehr oder weniger Chrysanissäure; wenn man die Lösung in starkem Ammoniak einige Augenblicke kocht, so enthält sie nur noch chrysanissaures Ammoniak, welches sich beim Erkalten in den charakteristischen glänzenden Nadeln ausscheidet. Die aus demselben dargestellte Säure zeigt alle Eigenschaften der gewöhnlichen

Chrysanissäure, sie schmilzt bei 258 bis 259°, ihr Aether bei 114°. Die Dinitroanisssäure ist wasserfrei.

1. 0,2870 Grm. der lufttrockenen Säure verloren bei 100° nur 0,0008 und gaben 0,3460 Kohlensäure und 0,0551 Wasser.

2. 0,2473 Grm. bei 100° getrocknet gaben 23,8 CC. Stickstoff bei 2°,5 und 764,7 MM. Druck.

	Berechnet		Gefunden 1.	Gefunden 2.
C_8	96	39,67	39,82	—
H_6	6	2,48	2,58	—
N_2	28	11,57	—	11,95
O_7	112	46,28	—	—
	242	100,00.		

Dinitroanissaures Kali, $C_6H_2(NO_2)_2OCH_3 . CO_2K + H_2O$, wurde erhalten durch Absättigen der Säure mit der berechneten Menge von zweifach-kohlensaurem Kali. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt erst aus der stark concentrirten Lösung in gelben Nadeln.

1. 0,4910 Grm. über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 100° 0,0325.

2. 0,3440 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,0905 Chlorkalium.

	Berechnet		Gefunden 1.	Gefunden 2.
$C_8H_5N_2O_7$	241	86,04	—	—
K	39,1	13,96	13,80	—
	280,1	100,00		
H_2O	18	6,04	—	6,62
	298,1.			

Dinitroanissaures Silber, $C_6H_2(NO_2)_2OCH_3 . CO_2Ag$. — Erhalten durch Kochen der Säure mit Wasser und frisch gefälltem kohlensaurem Silber. Beim Abkühlen des Filtrats krystallisirt das Salz in dicken Büscheln feiner matter, fast farbloser Nadeln.

1. 0,2396 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,0989 Chlorsilber.

2. 0,2880 Grm. bei 100° getrocknet, zweite Darstellung, gaben 0,1182 Chlorsilber.

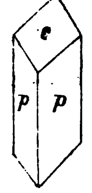
	Berechnet	Gefunden 1.	Gefunden 2.
Ag	30,95	31,07	30,90.

Dinitroanissäureäther, $C_6H_2(NO_2)_2OCH_3 . CO_2(C_2H_5)$. — Versucht man diesen Aether auf dem gewöhnlichen Wege vermittelst Alkohol und Salzsäure darzustellen, so erhält man statt des erwarteten Aethers den Monäthyläther der Dinitroparaoxybenzoësäure. Das Product der Reaction löst sich nämlich in verdünnter kohlensaurer Natronlösung unter Aufbrausen fast ohne Rückstand und die Lösung giebt bei Zusatz von Säuren einen bei 85 bis 86° schmelzenden Niederschlag vom Aussehen des vorhin genannten Aethers (welcher bei 87° schmilzt). Die Salzsäure scheint hier also ähnlich gewirkt zu haben, wie sie auf Anissäure selbst bei höherer Temperatur einwirkt, nämlich CH_3 durch H ersetzend.

Aus dem Silbersalz durch Erwärmen mit Jodäthyl, Abdestilliren des überschüssigen Jodäthyls und Ausziehen mit heifsem Alkohol dargestellt bildet der Dinitroanissäureäther feine, schwach gelbliche, bei 79° schmelzende Nadeln, die man durch nicht zu lange anhaltende Digestion mit einer sehr verdünnten warmen Lösung von kohlensaurem Natron von Spuren beigemischter Säure befreien kann. Bei langsamer Ausscheidung krystallisirt der Aether in hübschen, glänzenden, dem monoklinen System angehörenden Krystallen.

0,2157 Grm. (deutlich ausgebildete Krystalle) gaben 0,3509 Kohlensäure und 0,0776 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C_{10}	44,45	44,37
H_{10}	3,70	4,00.



Krystallform. — Die mehrere Millimeter langen Krystalle sind sehr regelmäfsig ausgebildet, zeigen aber alle nur *p* und *c*, keine Spur einer anderen Fläche. Zur vollständigen Berechnung des Axenverhältnisses fehlen daher die Elemente.

System monoklin (2- und 1gliedrig). a : b : c = 1,1253 : 1 : ?
o (Winkel der Axen *a* und *c*) = 67°58′.

	Berechnet	Beobachtet
$p : p$ an a =	86°35′	—
an b =	—	*93°25′
$p : c$		*105 8.

V. Constitution der Chrysanissäure. Isomerieen.

Es ist bereits in den vorhergehenden Abschnitten mehrfach auf die Constitution der Chrysanissäure eingegangen worden, und es genügt also hier, auf die in der Einleitung gegebene Zusammenstellung der Ergebnisse der Versuche hinzuweisen.

Nach derselben kommt der Chrysanissäure die Constitution

$$C_6H_2\begin{cases}(NO_2)_2\\NH_2\\COOH\end{cases}$$

und der Name *Dinitroparamidobenzoësäure* zu.

Obgleich die Amidogruppe im Benzolkern enthaltend, zeigt die Chrysanissäure doch in allen Beziehungen die Eigenschaften eines Säureamids und schliefst sich hierin dem Pikramid (Trinitroanilin) vollkommen an. Die Fähigkeit der in beiden Substanzen enthaltenen Amidogruppe zum doppelten Austausch ist offenbar dem Einflufs der drei Nitrogruppen im Pikramid und der beiden Nitro- und einer Carboxylgruppe in der Chrysanissäure zuzuschreiben. Und wie derselbe Einflufs es bewirkt, dafs die OH-Gruppe der Pikrinsäure die Eigenschaften eines Säurehydroxyls zeigt, so wird dadurch auch die aus der Chrysanissäure entstehende Dinitroparaoxybenzoësäure zu einer starken zweibasischen Säure, wenn sie der Paraoxybenzoësäure auch noch darin gleicht, dafs bei Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die alkoholische Lösung nur der Monoäther erhalten werden kann.

Der eigenthümliche Charakter der Amidogruppe in der Chrysanissäure, welcher es verschuldet haben mag, dafs ihre Constitution so lange übersehen wurde, scheint auch das abwei-

chende Verhalten derselben gegen salpetrige Säure in alkoholischer Lösung zu bewirken. Denn während hierbei, wie oben bereits erwähnt wurde, keine Diazoverbindung erhalten wird, gelingt diefs sehr leicht, nachdem eine der Nitrogruppen reducirt ist. (Ob es die hierdurch entstehende oder die in der Chrysanissäure bereits enthaltene Amidogruppe ist, welche zur Bildung des Diazoderivats Veranlassung giebt, ist wahrscheinlich sehr schwer zu entscheiden.) Beilstein und Kellner erhielten nämlich durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine kalte alkoholische Lösung von Monoamidochrysanissäure, welche sie durch Reduction der Chrysanissäure mit weingeistigem Schwefelammonium darstellten, eine von ihnen als *Azoamidochrysanissäure* bezeichnete Substanz von der Formel $C_7H_4N_4O_4$. Ich fasse dieselbe als ein inneres Diazoderivat auf.

(Monoamidochrysanissäure) Nitrodiamidobenzoësäure	(Azoamidochrysanissäure) Nitroamidodiazobenzoësäure
$C_6H_2\left\{\begin{array}{l}NO_2\\NH_2\\NH_2\\CO_2H\end{array}\right.$	$C_6H_2\left\{\begin{array}{l}NO_2\\NH_2\\N=N\\CO_2\diagup\end{array}\right.$

Für die anhydridartige Natur des Körpers spricht, dafs er sich nicht direct mit Ammoniak verbindet, sondern bei Einwirkung desselben unter Wasseraufnahme und Verlust von Stickstoff in das Ammoniaksalz einer neuen Säure übergeht, welche beim Ansäuern als eine blafsgelbe Substanz von der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}N_6O_9$ ausfällt. Beilstein und Kellner fassen dieselbe als eine Verbindung von noch unveränderter Azosäure mit einem Körper von der Zusammensetzung des Dinitroanisols auf :

$$C_{14}H_{10}N_6O_9 = C_7H_4N_4O_4 + C_7H_6(NO_2)_2O.$$

Am Richtigsten wird man sie vielleicht als eine Azooxyverbindung betrachten von der Constitution :

$$C_6H_2\left\{\begin{array}{l}NO_2\\NH_2\\N\diagup\\CO_2H\end{array}\right.\!\!\overset{O}{}\!\!\left.\begin{array}{r}NO_2\\NH_2\\\diagdown N\\CO_2H\end{array}\right\}C_6H_2.$$

Isomere der Chrysanissäure. — Für die Dinitroamidobenzoësäure sind, abgesehen von der verschiedenen Stellung der Nitrogruppen, drei Isomere möglich, je nachdem sich die Gruppen NH_2 und CO_2H gegenseitig in der Ortho-, Meta- oder Parastellung befinden. In der Chrysanissäure selbst findet das letztere statt; die in die Metareihe gehörige Substanz habe ich aus dem Methyläther der Dinitrosalicylsäure dargestellt und an einem anderen Orte *) kurz beschrieben; ich komme bei einer anderen Gelegenheit ausführlicher auf dieselbe zurück. In der Orthoreihe habe ich bis jetzt keine Versuche ausgeführt.

Etwas genauer mufs ich auf eine andere Isomerie eingehen, die, falls sie existirte, nur durch eine Verschiedenheit in der Stellung der Nitrogruppen innerhalb des Chrysanissäuremoleculs erklärt werden könnte : es ist die von Beilstein und Kellner als *β-Chrysanissäure* bezeichnete Substanz, welche sie bei der Darstellung der Chrysanissäure gleichzeitig neben dieser erhielten und als deren Unterscheidungsmerkmal sie die hellere Farbe und viel geringere Löslichkeit des Ammoniaksalzes anführen. Nach der Ueberführung in das Kalksalz durch eine Säure abgeschieden soll sie jedoch die Eigenschaften der gewöhnlichen Chrysanissäure besitzen. Schon dieser letztere Umstand läfst die Verschiedenheit der β-Chrysanissäure zweifelhaft erscheinen, und wenngleich ich die von Beilstein und Kellner bei der Darstellung der Chrysanissäure gemachten Beobachtungen bestätigen und die Verschiedenheit der Farbe der beiden dabei erhaltenen Ammoniaksalze nicht ableugnen kann, so hat mich eine genauere Vergleichung der Eigenschaften doch zu der Annahme der bereits von Erlenmeyer vermutheten Identität beider Säuren gezwungen.

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 870.

Ich stelle im Folgenden die hierauf bezüglichen, gröfstentheils schon früher gelegentlich erwähnten Beobachtungen zusammen.

1) Die β-Chrysanissäure besitzt denselben Schmelzpunkt wie die gewöhnliche (259°).

2) Auch der Aethyläther der β-Säure besitzt denselben Schmelzpunkt (114°).

3) Was die verschiedene Löslichkeit der Ammoniaksalze beider Säuren betrifft, so erhielt ich bei directen Versuchen folgendes Resultat :

a) Von kochend gesättigter Lösung des gewöhnlichen Salzes hinterliefsen :

1. 9,4470 Grm. 1,0135 Rückstand.
2. 12,8325 Grm. 1,4855 Rückstand.

b) Von kochend gesättigter Lösung des β-Salzes hinterliefsen :

1. 11,1390 Grm. 1,1700 Rückstand.
2. 14,3075 Grm. 1,5810 Rückstand.

c) Von kalt gesättigter Lösung (bei 17,5°) des gewöhnlichen Salzes hinterliefsen :

32,7460 Grm. 0,2345 Rückstand.

d) Von kalt gesättigter Lösung des β-Salzes hinterliefsen :

36,1060 Grm. 0,2690 Rückstand.

Hiernach lösen 100 Theile Wasser :

	bei Siedetemperatur			
	1.	2.	Mittel	bei 17,5°
Gewöhnliches Salz	12,02	13,09	12,56	0,72
β-Salz	11,73	12,42	12,07	0,75.

Die Löslichkeit ist also bei beiden Temperaturen eine merklich gleiche. Die zu den Bestimmungen angewandten Salze sind dieselben, deren Analysen im Früheren mitgetheilt ist.

4) Die im Obigen ausführlich beschriebene Krystallform des neutralen dinitroparaoxybenzoësauren Kali's kommt sowohl dem Salze der aus gewöhnlicher, wie der aus β-Chrysanissäure dargestellten Oxysäure zu. Eine etwaige Verschieden-

heit der β-Chrysanissäure müfste sich offenbar auch in der Oxysäure noch wiederfinden.

5) Der Schmelzpunkt des Monäthyläthers der Dinitroparaoxybenzoësäure ist stets derselbe, gleichgültig aus welchem Material derselbe dargestellt ist.

Es bliebe also nur noch die verschiedene Farbe beider Ammoniaksalze übrig, eine Erscheinung, die im Wesentlichen wohl dadurch bedingt ist, dafs die Nadeln des gewöhnlichen Salzes stets derber als die des β-Salzes sind, und dieser Umstand ist wiederum leicht durch eine minimale Verunreinigung zu erklären. Vermischt man die Lösungen beider Salze, so erhält man Krystallnadeln von vollständig homogenem Ansehen, und wenn ich hierauf auch angesichts der Beobachtungen von Fittig über das durch Nitriren von Xylol erhaltene Trinitroxylol (welches sich bei scheinbar vollkommen chemischer Individualität doch als eine Verbindung zweier isomeren Trinitroxylole erwies) an sich keinen grofsen Werth lege, so scheint mir hierdurch doch, zusammengenommen mit den übrigen Thatsachen, jeder Zweifel an der Identität beider Säuren beseitigt zu werden.

Welche relative Stellung die Nitrogruppen in der Chrysanissäure einnehmen, eine Frage, die hauptsächlich mit Bezug auf das aus der Chrysanissäure dargestellte Triamidobenzol von Interesse wäre, gelingt mir vielleicht noch durch Versuche zu entscheiden.

Königsberg, den 12. März 1872.

Ueber den Einflufs der Kali- und Natronsalze auf die Alkoholgährung;

von *Carl Knapp.*

(Eingelaufen den 12. Februar 1872.)

Mit den merkwürdigen Wirkungen der Kalisalze auf den thierischen Organismus wurde man zuerst durch Beobachtungen von C. Bernard und Grandeau *) bekannt. Diese fanden, dafs Kaliumverbindungen selbst in geringen Dosen auf die Herzthätigkeit einwirken, während sich die Natronverbindungen unter denselben Verhältnissen völlig wirkungslos zeigten.

Diese so auffallende Erscheinung wurde dann Gegenstand mehrerer Untersuchungen, und Traube **), Podcopaew ***) und Guttmann †) bestätigten und erweiterten die früheren Beobachtungen.

Während die genannten Forscher ihre Versuche am lebenden Organismus ausgeführt hatten, untersuchte Joh. Ranke ††) das Verhalten der Salze zum ausgeschnittenen Muskel und Nerven. Hier wies er ebenfalls nach, dafs das Kali zu den stärksten Reizmitteln, aber auch zugleich zu den Stoffen gehört, welche am kräftigsten Muskel und Nerven ermüden, während sich die Natronsalze ganz oder fast ganz indifferent verhalten.

---

*) Centralblatt für die medic. Wissensch. 1864, 183.

**) Berl. klin. Wochenschrift 1864, Nr. 24.

***) Centralblatt für die medic. Wissensch. 1865, 708.

†) Daselbst 1865, 708.

††) Joh. Ranke, Tetanus, Leipzig 1865, und Die Lebensbedingungen der Nerven, Leipzig 1868.

Er fand ferner höchst merkwürdige Quellungs- und Diffusionsunterschiede ausgeschnittener Muskeln und Nerven in Lösungen der beiden Salze, auf die ich später zurückkommen werde.

Der letzte und ausführlichste Untersucher dieses Gebietes ist Kemmerich *). Seine Versuche ergaben jedoch von den früheren etwas abweichende Resultate, was sich durch die Verschiedenheit des Versuchsverfahrens erklärt. Während nämlich bisher die Salzlösungen direct in ein Blutgefäſs eingespritzt worden waren, führte sie Kemmerich durch den Magen ein und konnte durch diese langsamere Beimengung die Gesammtwirkung mehr in ihren einzelnen Stadien verfolgen. Er fand dadurch, daſs beim Thiere der Herzlähmung und dem dann eintretenden Tod ein Zustand der gröſseren Lebenserregung bei stark vermehrter Herzthätigkeit vorausgeht. Es war dieſs ganz in Uebereinstimmung mit Ranke's Versuchen, der gezeigt hatte, daſs das primäre Stadium der Kaliwirkung auf den Nerv eine Erhöhung, das secundäre eine Verminderung der Erregbarkeit ist. Wegen der fast stoſsweisen Wirkung der Gifte bei Einspritzungen war dieſs Stadium der Erhöhung von den Entdeckern der Kaliwirkungen übersehen worden. Alle Forscher stimmten darin völlig überein, daſs sie die groſse Wirksamkeit der Kalisalze überhaupt gegenüber dem indifferenten Verhalten der Natronverbindungen feststellten. Man wird sogleich an den Vorrang des Kali's in dem Vegetationsproceſs der Pflanzen erinnert. Aber die eine sonderbare Thatsache ist dem Chemiker so schwer verständlich wie die andere, und wenn ich im Nachfolgenden noch weitere Beobachtungen in dieser Richtung mittheile, so darf doch nicht eine Erklärung aller dieser Er-

---

*) Inauguraldissertation, auch Centralblatt für die medic. Wissensch. 1868, 631.

scheinungen erwartet werden. Wir sind ihnen nur dadurch etwas näher gerückt, dafs bei meinen Versuchen die Eiweifskörper für sich und zugleich die Zelle in ihrer einfachsten Form zur Lösung dieser Frage in Beziehung gesetzt werden. Durch die mannigfaltigen Versuche v. Liebig's über Gährung und die Einwirkung der Alkaloïde, der Blausäure, des Chloroforms auf den Verlauf der Gährung, war ich darauf geführt worden, auch den Einflufs der Kalisalze auf die Gährung zu studiren.

Der Gedanke, dafs diese Salze wie auf den thierischen Organismus so auch auf die Hefenzelle energisch wirken würden, lag um so näher, da ja nach den Anschauungen v. Liebig's über die Quelle der Muskelkraft dieselbe in einem Umsatz d. i. in einer im Inneren des Muskels vorhandenen Bewegung zu suchen ist. In seiner Abhandlung über Gährung und die Quelle der Muskelkraft *) betrachtet v. Liebig das Verhalten der Hefenzelle als geeignet, die Vorgänge im Muskel zu erklären. „Es ist ziemlich gleichgültig, welche Ansicht man über die Art und Weise der Wirkung der Hefenzelle auf den Zucker haben mag; so viel ist gewifs, dafs im Inneren der Hefenzelle eine Bewegung besteht, durch welche sie die Fähigkeit empfängt, eine äufsere Arbeit zu verrichten."

Wenn nun alle normalen Lebensäufserungen des Muskels Folgen einer inneren Umsetzung sind, so ist klar, dafs alle Störungen der Muskel- und Nervenfunctionen, die durch Gifte u. s. w. hervorgebracht werden, Störungen dieser Umsetzungen sind. Bei der Hefe, wo wir ein Mafs dieser Umsetzungen in der geleisteten Arbeit oder dem zersetzten Zucker haben, mufste also eine Störung derselben sich in einer verminderten oder vermehrten Zuckerzersetzung kund-

---

*) Diese Annalen 153, 179.

geben. Von diesem Gesichtspunkte aus sind folgende Versuche unternommen, die auch bei der Hefe die entschieden gröſsere Wirksamkeit der Kalisalze den Natronsalzen gegenüber feststellen.

Die Methode der Untersuchung war dieselbe, wie sie bei den schon veröffentlichten Versuchen v. Liebig's über die Wirkung der Alkaloïde in Anwendung gekommen war. Die Uebung, die ich mir bei Ausführung jener Versuche angeeignet hatte, kam mir hier zu statten.

Zu sämmtlichen Versuchen wurde eine 10 procentige Lösung von reinstem Candiszucker benutzt und jedesmal 50 CC. dieser Lösung angewandt.

Um dieser Zuckerlösung constante Hefemengen zufügen zu können, wurde sorgfältig ausgewaschene Bierhefe in Wasser aufgeschlämmt und durch häufiges Schütteln gleichmäſsig vertheilt. Aus der bewegten Flüssigkeit wurden mit einer Saugpipette 50 CC. entnommen und zu den Zuckerlösungen in den verschiedenen Gährgefäſsen (Kolben von circa 300 CC. Inhalt) hinzugefügt. Die Gesammtflüssigkeit betrug also 100 CC. in jedem Kolben. Der Gehalt der Hefenmilch an trockener Hefe wurde für jede Versuchsreihe durch Abdampfen von 50 CC. auf dem Wasserbad und 24 stündiges Trocknen bei 100° C. in gewöhnlicher Atmosphäre bestimmt.

Ein oder zwei Kolben wurden bei jeder Versuchsreihe ohne weiteren Zusatz gelassen. Den anderen waren die verschiedenen Salze vor der Zugabe der Hefe beigefügt. Die Gährkolben wurden nun mit Watte verstopft und an einem gleichmäſsig warmen Platz der Gährung überlassen. Die Gährung begann mit Kohlensäureentwickelung nach etwa einer halben Stunde, und wurde, nachdem etwa die Hälfte oder Zweidrittel des Zuckers vergohren waren, unterbrochen, indem man den Inhalt sämmtlicher Kolben zugleich durch Faltenfilter filtrirte. Die Hefe bleibt vollständig zurück und

man erhält eine klare Flüssigkeit, in der der zurückgebliebene Zucker als Invertzucker enthalten ist. In allen Fällen hatte man eine normale Alkoholgährung. Die Menge des nicht vergohrenen Zuckers wurde nach der von mir beschriebenen Methode *) mittelst Cyanquecksilber bestimmt. Die angegebenen Procentzahlen des vergohrenen Zuckers sind auf die Einheit genau.

I. Versuchsreihe.

Dauer der Gährung 18 Stunden. Hefenmenge trocken 1,160 Grm. Temperatur 14 bis 16° C.

	Vergohrener Zucker	
Reine Zuckerlösung	3,090 Grm.	= 100
0,1 KaCl	3,980	= 128,8
0,5 KaCl	4,150	= 134,3
2,0 KaCl	3,790	= 122,6
5,0 KaCl	3,260	= 105,5
10,0 KaCl	1,415	= 45,7
0,1 NaCl	3,090	= 100,0
0,5 NaCl	3,650	= 118,1
2,0 NaCl	3,535	= 111,1
5,0 NaCl	2,485	= 80,4
10,0 NaCl	0,260	= 8,4.

Man sieht hier deutlich den beschleunigenden Einflufs des Chlorkaliums gegenüber der weit schwächeren Chlornatriumwirkung.

Dieser Unterschied in der Wirkung beider Salze zeigt sich selbst da noch, wo durch eine zu grofse Salzmenge die Gährung schon gehemmt wird. Chlornatrium verzögert dieselbe schon bei 5 pC. der Lösung, während auch in dieser Menge Chlorkalium noch etwas beschleunigt, und bei 10 pC. der Lösung wirkt das Chlornatrium beinahe als gährungsverhindernd, während mit Chlorkalium noch eine ganz bemerkbare Gährung stattfindet. Es unterliegt keinem Zweifel, dafs beide Salze, in noch gröfserer Menge der Gährflüssigkeit zugefügt, dieselbe

*) Diese Annalen **154**, 252.

schlieſslich völlig gährungsunfähig machen; aber man wird, um dieſs zu erreichen, dem Gewicht nach eine viel gröſsere Menge Chlorkalium als Chlornatrium anwenden müssen.

Folgende Versuchsreihe ist angestellt, um diesen Einfluſs auch für andere Kaliumverbindungen festzustellen und zugleich einige Ammoniaksalze in ihrer Wirkung zu prüfen.

II. Versuchsreihe.

Dauer der Gährung 22 Stunden. Hefenmenge trocken 0,810 Grm. Temperatur 22° C.

	Vergohrener Zucker	
Reine Zuckerlösung	3,745 Grm.	= 100
0,5 KaCl	4,150	= 110,8
0,5 NaCl	3,875	= 103,4
0,5 NH_4Cl	3,875	= 103,4
0,5 $KaOSO_3$	4,725	= 126,1
0,5 $NaOSO_3$	4,240	= 113,2
0,5 $KaONO_5$	4,066	= 108,5
0,5 $NaONO_5$	3,875	= 103,4
0,5 NH_4ONO_5	3,745	= 100,0
0,5 $(KaO)_2HOPO_5$	3,978	= 106,2
0,5 $KaOCO_2$	3,475	= 92,7
0,5 $NaOCO_2$	3,260	= 87,0.

Der Einfluſs der Kaliumverbindungen zeigt sich auch hier durchgängig vorwiegend, wenn man die Verbindungen der gleichen Säure untereinander vergleicht. Unter allen Natronsalzen macht jedoch das neutrale schwefelsaure Natron eine Ausnahme, indem es äuſserst stark auf die Gährung einwirkt, und zwar so, daſs es nur von schwefelsaurem Kali übertroffen wird. Es weist dieſs auf eine ganz entschiedene Betheiligung der Säure selbst an der Gesammtwirkung, was auch schon durch Vergleich der Zahlen obiger Tabelle ersichtlich wird. Die Ammoniaksalze erscheinen fast indifferent.

In Versuchsreihe I. wurde dieselbe Hefenmenge (1,160 Grm. trockene Hefe) mit wachsenden Salzmengen versetzt. Es war

nun zu prüfen, ob auch weit geringere Hefenmengen noch demselben Einflufs unterworfen sind. Es wurde einmal Versuch a. 50 CC. Hefenflüssigkeit mit 0,274 Grm. Trockengehalt und dann Versuch b. 50 CC. Hefenflüssigkeit mit 0,054 Grm. Trockengehalt mit je 50 CC. Rohrzuckerlösung versetzt und 0,5 KaCl zugefügt.

	Vergohren
bei a. ohne Kali	4,391 = 100
mit Kali	5,118 = 116
bei b. ohne Kali	0,915 = 100
mit Kali	2,135 = 233

In beiden Fällen zeigt sich also noch eine starke Beschleunigung der Gährung durch Chlorkalium.

Wird auf dieses Zuckerquantum noch weniger Hefe angewandt, so findet nur kurze Zeit Gährung statt, indem die gleichzeitige starke Säuerung durch Essigbildung eine Alkoholgährung unmöglich macht.

In Versuchsreihe II. waren aufser den beiden kohlensauren Alkalien, die wie alle alkalisch reagirenden Salze die Gährung verzögern, noch die alkalischen phosphorsauren Alkalisalze in die Reihe aufgenommen. Aber nachdem die Gährung bei sämmtlichen Proben unterbrochen war, liefs sich in der mit officinellem phosphorsaurem Natron versetzten Mischung keine Spur von Invertzucker nachweisen. Vergohren konnte der Rohrzucker unmöglich sein, und es fand sich auch, dafs die ganze Menge desselben noch vorhanden war als Rohrzucker. Er wurde nach dem Kochen mit Salzsäure bestimmt. Es war also durch das phosphorsaure Natron die Inversion des Zuckers verhindert worden und dadurch auch vollständig die Gährung.

Als ich diese merkwürdige Eigenschaft des phosphorsauren Natrons dann näher untersuchte, erwies sich dieselbe nur als eine vorübergehende, indem Rohrzuckerlösungen mit Hefe und dem Salz versetzt nach längerer Zeit, etwa 4 Tagen,

doch vollständig invertirt sind und dann auch gähren, wie ohne Zusatz von Salz. Es rührt dieſs wahrscheinlich her von der allmäligen Sattigung des phosphorsauren Natrons mit Kohlensäure, die sich ja beständig aus der Hefe entwickelt.

Durch diesen Fall einmal aufmerksam gemacht auf die Einflüsse, denen die Inversion unterliegen kann, stellte ich gerade wie mit Hefe Versuche an mit Hefenwasser, indem ich nach einer bestimmten Zeit die Menge invertirten Zuckers bestimmte. Es zeigte sich da, daſs alle alkalisch reagirenden Salze die Inversion des Zuckers verzögern oder in gröſserer Menge zugesetzt ganz verhindern, während die neutralen Kali- oder Natronsalze ganz ohne Einfluſs sind. Eine Verzögerung und Verhinderung der Inversion zeigte sich ferner bei Zusatz von Strychnin oder Chinin in sehr auffallendem Grade.

Zur Controle wurden nun sämmtliche Versuche über Gährung mit einer 10 procentigen Lösung von reinem Traubenzucker wiederholt und derselbe Unterschied der Kali- und Natronwirkung wie mit Rohrzuckerlösungen festgestellt. Officinelles phosphorsaures Natron ist jedoch hierbei von verschwindendem Einfluſs auf die Gährungsintensität; kohlensaures Kali und Natron verzögern nur wenig, Aetznatron und dreibasisch-phosphorsaures Natron dagegen stark und bei genügendem Zusatz völlig die Gährung.

Art der Wirkung. — Nach Pasteur's Anschauungen könnte man alle diese Versuche so erklären, daſs die Kalisalze als offenbar nothwendige Nahrungsmittel der Hefenzelle auch hier als solche gewirkt und den Lebensfunctionen, der Vermehrung, gedient hätten. Aber diese Meinung verliert schon sehr an Wahrscheinlichkeit, wenn man die einzelnen Salzwirkungen näher betrachtet. Salze wie das phosphorsaure oder salpetersaure Kali, die von so groſsem Einfluſs auf das Pflanzenleben sind, müſsten wohl auch hier eine ausgezeichnetere Rolle spielen; aber in der That werden sie von Chlor-

kalium und schwefelsaurem Kali und Natron weit übertroffen.

Die *Ammoniaksalze* ferner, die ja nach Pasteur direct dem Wachsthum der Hefenzelle dienen sollen, müfsten hier diese Eigenschaft aufs Deutlichste zeigen. Aber sonderbarerweise ist auch ihr Einflufs völlig verschwindend.

Aus dem Folgenden ergiebt sich, dafs von einer Kaliwirkung in diesem Sinne nicht die Rede sein kann, dafs vielmehr die Kalisalze als Reizmittel im physiologischen Sinne wirken. Wenn auf das Stadium der erhöhten Umsetzung ein Stadium der Ermüdung auch hier sich nachweisen läfst, so ist das wesentliche Kennzeichen eines „Reizes" damit gegeben. In mehreren Versuchen, die in Bezug darauf angestellt sind, zeigte sich nun in der Thal, dafs der Reiz, den die Salze ausüben, kein anhaltender ist. Wenn die Gährung, wie in den mitgetheilten Reihen, in 15 bis 20 Stunden verläuft, so ist die Beschleunigung durch Kali auffallend; aber läfst man dieselbe wie in nachfolgender Versuchsreihe 70 Stunden andauern, so ist der Unterschied mit und ohne Kali schon sehr verschwindend.

III. Versuchsreihe.

Gährungsdauer 70 Stunden.

	Vergohrener Zucker	
Reine Zuckerlösung	4,94 Grm.	= 100,0
Mit 0,1 NaCl	4,95	= 100,2
„ 0,1 KaCl	4,98	= 100,8
„ 0,5 NaCl	4,93	= 99,8
„ 0,5 KaCl	4,98	= 100,8
„ 0,5 NH_4Cl	4,94	= 100,0
„ 2,0 NaCl	4,93	= 99,8.

Auffallender wurde diefs, als ich gleiche Hefenmengen in verschiedenen Kolben mit Kali- und Natronsalzen versetzte und neben einer Controlhefe ohne Zusatz 50 Stunden stehen

ließs. Nach dieser Zeit wurden zu sämmtlichen Kolben gleiche Mengen Zuckerlösung gefügt und 6 Stunden damit gähren lassen. Hier war wieder kein Unterschied in der Gährung mit und ohne Kali zu bemerken.

Wenn also auch eine Ermüdung der Hefe hier nicht stattfindet, so ist doch die vorübergehende Wirkung des Kali's festgestellt, in demselben Sinne wie in den Kemmerich'schen Versuchen auf die erhöhte Herzthätigkeit auch keine Herabminderung, sondern nur ein Zurückgehen auf den früheren normalen Zustand erfolgt. Es ist aber durch dieſs Verhalten der Kalisalze eine Betheiligung derselben bei vermehrtem Wachsthum der Hefe ganz ausgeschlossen. In dem Maſse als die Hefe in der Zeit gewachsen ist, muſste auch die Gährung mit ihrer Dauer stärker werden.

Joh. Ranke fand bei seinen Untersuchungen über die Kaliwirkungen auf Muskel und Nerv, daſs verschiedene Salzlösungen in ganz verschiedener Menge von dem Muskel wie Nerv aufgesogen werden, und daſs besonders die Lösungen von Kalisalzen in ganz vorwiegendem Maſse das Vermögen besitzen, den Nerven zu durchdringen und aufzuquellen. Seine Resultate sind in folgenden Sätzen zusammengefaſst: „In die lebende Nervensubstanz dringen durch Imbibition nur Stoffe ein, welche die Energie des Nervenlebens herabsetzen resp. vernichten."

„Das Auswahlvermögen der Zelle für verschiedene Stoffe reducirt sich also darauf, daſs die Zelle vor allem nur ihre Gifte in sich eintreten läſst."

„Wir müssen uns diesen Vorgang in der Weise veranschaulichen, daſs durch die Erlahmung der Lebensenergie des Inhalts der Nervenröhren die Poren ihrer Hüllmembranen erst geöffnet werden."

„Sind die Gewebsporen einmal geöffnet, so dringen dann sicher auch indifferente Stoffe ein, so lange bis sich die normale Lebensstärke wieder hergestellt hat“ *).

Aehnliche Verhältnisse könnte man auch hier bei der Hefe voraussetzen und dadurch das Verhalten der Kalisalze zu erklären versuchen, obwohl diefs nur ein Verschieben wäre von der Einwirkung auf den Zellinhalt zu der Wirkung auf die Zellenwand, von denen schliefslich die eine so unerklärt ist wie die andere.

Aber für die weitere Behandlung der Frage erscheint es doch von grofser Wichtigkeit, ob wir es bei der Kaliwirkung mit einem Einflufs auf die Zersetzung des Eiweifskörpers zu thun haben oder nicht, ob diese unzweifelhafte Mehrzersetzung des Zellinhaltes bei der alkoholischen Zuckergährung eine directe ist oder nur eine indirecte durch Oeffnung der Zellwandporen.

Leider lassen sich nun solche Quellungsversuche, wie sie Ranke am Muskel und Nerv ausführte, bei der Hefe nicht nachahmen, und zur Lösung der obigen Frage konnte nur die directe Feststellung der gröfseren Hefezersetzung bei Gegenwart von Kali dienen. Diefs in der Flüssigkeit zu thun, in der eine Zuckergährung vor sich gegangen, erschien nicht gut möglich, da die Umsetzungsproducte des Zuckers, Glycerin, Bernsteinsäure u. s. w. eine wesentliche Erschwerung bei der Bestimmung der äufserst geringen Menge zersetzter Hefensubstanz gebildet hätten. Ich versuchte deshalb nur die Menge von Substanz festzustellen, die aus der Hefe bei ihrer allmäligen Selbstzersetzung austritt, wenn dieselbe ohne Zuckerzusatz in Wasser vertheilt wird.

---

*) Ranke, Lebensbedingungen der Nerven. S. 83.

Zu dem Zweck wurden zwei gleiche Hefenmengen (4,69 Grm. trockener Hefe entsprechend) mit 270 CC. Wasser angesetzt und zu der einen Portion circa 1,54 Grm. Chlorkalium gefügt. Nach 70 Stunden wurden die Flüssigkeiten abfiltrirt und in je 50 CC. der Trockenrückstand bestimmt. Nach Abzug des genau bestimmten Chlorkaliums fanden sich in den 270 CC. mit Chlorkalium 0,1819 Trockenrückstand, in den 270 CC. ohne Chlorkalium 0,1539 Trockenrückstand. Also ein Mehraustritt der Hefensubstanz von 0,028 Grm.

Ein anderer Versuch ergab eine Vermehrung von 6 Mgrm. ausgetretener Substanz bei 1,44 trockener Hefe.

So gering nun auch dieses Mehr der austretenden Hefensubstanz ist, so liegt es doch aufserhalb der Fehlergrenzen, und es giebt eine Weisung, wie die Wirkung der Gifte und des Kali's weiter zu verfolgen. Es kann diefs nur geschehen vom chemischen Standpunkt aus durch Verfolgung der Zersetzung des Zellinhalts und somit der Eiweifskörper der Hefe *).

---

*) Wir haben die vorstehende Abhandlung so, wie sie uns vom Verfasser mitgetheilt wurde, zum Abdruck gebracht, obwohl sich darin einige Widersprüche finden, deren Beseitigung jedoch durch den mittlerweile erfolgten Tod des jungen hoffnungsvollen Verfassers unmöglich geworden ist. *D. R.*

Untersuchungen über die Gallenfarbstoffe;

von *Richard Maly.*

(Eingelaufen den 13. März 1872.)

Dritte Abhandlung *).

Umwandlung von Bilirubin in Harnfarbstoff.

Meine bisherigen Untersuchungen über die Farbstoffe der Galle haben sich vorwiegend auf die Oxydationsproducte bezogen, und als Resultat ergeben, dafs das orangefarbige Bilirubin (Cholepyrrhin) unter dem Einflusse von schwächeren und stärkeren Oxydationsmitteln, wie Salpeter- und salpetriger Säure, Brom und Jod, Sauerstoff bei Gegenwart von Alkalien und Säuren, Bleisuperoxyd u. s. w. in Biliverdin $C_{16}H_{18}N_2O_4$ übergeht, und dafs als weitere Oxydationsproducte ein blauer **), dann lebhaft rother, endlich ein hellbrauner Körper entstehen, welch letzterer das Endproduct der Gmelin'schen Farbstoffreaction vorstellt und ohne Abspaltung durch directe Sauerstoffaufnahme aus Bilirubin sich bildet : Choletelin.

Die Versuche, welche ich jetzt mittheilen werde ***), beziehen sich auf eine Einwirkung entgegengesetzter Art : auf kräftige Reduction. Es war diese Reaction aber nicht blofs des Gegensatzes halber in Arbeit genommen, sondern auch in Erwägung der Thatsache, dafs der Farbstoff der in den Darm ergossenen und durch die ganze Länge des Darm-

---

*) Vgl. Sitzungsberichte der Wiener Academie Bd. 57 und 59.

**) Wohl Heynsius' und Campbell's Bilicyanin. Pflüger's Archiv Bd. 47.

***) Vorläufige Mittheilung : Centralblatt für die medic. Wissensch. 1871, Nr. 54.

rohrs in inniger Vermengung mit dem Darminhalt befindlichen Galle dort Veränderungen ausgesetzt ist, die im Ganzen als Reductionsvorgänge im engeren Sinne aufzufassen sind.

Nach Lehmann rührt die saure Reaction der inneren die Darmwand nicht berührenden Theile der Darmcontenta am häufigsten von Milchsäure, mitunter von Buttersäure, Essigsäure u. s. w. her. Auch Frerichs fand nach amylumreicher Kost im Coecum und Dickdarm Buttersäure. Die Buttersäuregährung geht unter Entwickelung von Wasserstoff vor sich, und wahrscheinlich noch andere Darmvorgänge liefern dieses Gas. So fanden Magendie und Chevreul im Dünndarm eines Hingerichteten 55 VolumpC. Wasserstoff und bei einem zweiten 51 VolumpC. Ruge (Sitzungsber. der Wien. Acad., Bd. 44) fand im Dickdarmgas bei gemischter Kost den Wasserstoff schwankend von 0,79 bis zu 22,2 pC., bei Milchkost aber auf 43 und 54 pC. steigend. Eben so fand sich beim Hunde freies Wasserstoffgas.

Dieser Wasserstoff, der im Darm so reichlich sich findet und dort entsteht, mufs in stat. nasc. reichlich Gelegenheit zu Reductionen und Hydrogenisirungen geben, und er wurde zur Erklärung der Bildung des sich mitunter im Darm (Pferd) findenden Schwefelwasserstoffs auch in Anspruch genommen. Auch die Gallenfarbstoffe, wenn sie überhaupt einer Umbildung durch Reduction zugänglich sind, müssen solche Processe im Darm erleiden; andererseits weifs man, dafs Bilirubin und Biliverdin im Darm verändert werden, denn der Farbstoff der Fäces giebt in der Regel die Gmelin'sche Reaction nicht mehr.

Ich habe bei der künstlichen Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Bilirubin die Reaction von Natriumamalgam auf die wässerige alkalische Lösung benutzt. Das Bilirubin war aus Ochsengallensteinen gemacht, von denen ich schon angegeben habe, dafs sie das beste Material dazu bieten. Von

verschiedenen Seiten sind mir solche Concremente freundlichst zugekommen, so dafs es mir möglich war, über 20 Grm. *reines* Bilirubin zu meinen Versuchen zu verwenden. Bei den ersten zwei Operationen wurde das Bilirubin in kalihaltigem Wasser gelöst, die Flüssigkeit in einen Kolben mit absteigendem Rohr gebracht, und nach und nach mit breiigem oder Stücken festen Natriumamalgams versetzt. Später habe ich nur das Bilirubin in Wasser suspendirt, da es sich doch bald in dem entstehenden Natron löst und man weniger Salze in die Flüssigkeit bekommt. Erst zeigt sich keine Wasserstoffentwickelung, zum Beweis, dafs der Wasserstoff gebunden wird, nach einiger Zeit wird die Lösung des alkalischen Bilirubins heller (heller braun) und beim Umschütteln steigt viel Wasserstoff in Blasen auf. Es wurde, um die Einwirkung sicher zu Ende zu führen, das Natriumamalgam im Ueberschusse zugesetzt und durch 2 bis 4 Tage unter häufigem Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur, später unter gelinder Erwärmung im Wasserbade wirken gelassen, so lange bis man kein Hellerwerden der Flüssigkeit mehr beobachten konnte. Dann wurde vom Quecksilber abgegossen und mit überschüssiger Salzsäure (oder Essigsäure) versetzt. Der Säurezusatz zeigt schon an, dafs eine Veränderung mit dem Bilirubin eingetreten ist, durch die dunkelgranatrothe Farbe die das Ganze annimmt. Der meiste Farbstoff senkt sich in dunkelrothbraunen Flocken, ein Theil bleibt gelöst *) in der Flüssigkeit. Man filtrirt den reichlichen Niederschlag, und wäscht (zweckmäfsig mit einer Filtrirpumpe) aus. In dem Mafse, als die Salze (Chloralkalien) ausgewaschen werden, vermindert sich die

*) Aus dieser Flüssigkeit kann man den darin enthaltenen Farbstoff noch gewinnen durch Versetzen mit Zinksulfat und Zufügen von Ammoniak bis zur Neutralisation. Es fällt dann ein basisches Zinksalz (oder Gemenge der Zinkverbindung mit Zinkoxyd) in braunrothen Flocken, und die Flüssigkeit wird fast farblos.

Löslichkeit des Niederschlags, und wenn kein Chlor oder fixer Rückstand mehr im Filtrat nachweisbar ist, fliefst das Waschwasser nur mehr blafs rosenroth gefärbt ab.

Der ausgefällte Körper hat noch den chemischen Charakter des Bilirubins, in so fern er sich in Ammoniak und Alkalien löst und durch Säuren daraus gefällt wird. Aber er ist davon, abgesehen von später zu beschreibenden Eigenschaften, vollständig verschieden dadurch, dafs er in Alkohol sehr leicht löslich ist, dafs seine alkalischen braunen Lösungen auf Säurezusatz granatroth im concentrirten, rosenroth im verdünnten Zustande werden, und dafs ihm die Fähigkeit des Bilirubins, so leicht unter verschiedenen Einflüssen zu ergrünen, vollständig fehlt.

Da kein versuchtes Lösungsmittel den Körper zum Krystallisiren brachte, wurde er neuerdings in Ammoniak gelöst, mit Salzsäure gefällt, und dieses Verfahren noch einmal wiederholt. Wird die Fällung bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen, so ist der Niederschlag grofsflockig, fällt man bei 40 bis 50°, so ist der Niederschlag dichter und läfst sich viel besser auswaschen. Beim Trocknen schrumpft er im ersteren Falle stark zusammen, und stellt immer einen rothbraunen Körper dar, der ein braunes Pulver giebt; dichtere Stellen zeigen grünen Reflex, eben so auch der Abdampfungsrückstand der alkoholischen Lösung.

Der Körper löst sich etwas weniges in Wasser und färbt dieses röthlich, leicht in Alkohol und Aetheralkohol, weniger in Aether; er löst sich ferner in Chlorpform mit gelbrother Farbe, und dieser Lösung wird durch Schütteln mit alkalischem Wasser der Farbstoff vollständig entzogen. Mit Aetzkali und Natron, Ammoniak, kohlensauren Alkalien, Kalk- und Barytwasser giebt die Substanz braune Lösungen, die die entsprechenden Salze enthalten und beim Verdünnen bernsteingelb werden; sind sie nicht zu verdünnt, so wird aus

allen Lösungen das Pigment durch Säuren in braunrothen Flocken gefällt. Immer sind die alkalischen Lösungen braun bis gelb, die sauren je nach ihrer Concentration granatroth bis rothgelb und bei noch gröfserer Verdünnung blafs rosenfarbig. Die Neutralsalze erhöhen für Wasser die Löslichkeit bedeutend. Eisessig nimmt das Pigment ebenfalls auf, Benzin weniger und Ammon entzieht es ihm. Phosphorsaures (gewöhnliches) Natron, so wie glycocholsaures Natron verhalten sich wie alkalische Lösungen zum Pigment und nehmen es reichlich auf.

Am Platinblech schmilzt der Körper zu schwarzen Tropfen und giebt schlecht riechende gelbe Dämpfe; im Glasrohr kriechen dunkle ölige Tropfen hinauf.

Zur *Analyse* wurden Proben von Substanz genommen, die von dreierlei Darstellungen herrührten, und bei welchen das Auflösen in Alkali und Ausfällen mit Säuren bald einmal, bald zwei- und dreimal vorgenommen war.

1. 0,2193 Grm. Substanz gaben 0,523 CO_2 und 0,1404 H_2O.
2. 0,2652 Grm. Substanz gaben 0,1646 H_2O.
3. 0,2262 Grm. Substanz gaben 0,1474 Platin.
4. 0,2483 Grm. Substanz gaben 0,5886 CO_2 und 0,1559 H_2O.
5. 0,2174 Grm. Substanz gaben 0,5142 CO_2 und 0,1347 H_2O.

Auf Procente bezogen :

	1.	2.	3.	4.	5.	Mittel
C	64,89	—	—	64,65	64,50	64,68
H	7,09	6,80	—	6,98	6,87	6,93
N	—	—	9,22	—	—	9,22.

Diese Zahlen stimmen so gut untereinander überein, dafs die Reaction als eine sehr glatte bezeichnet werden mufs. Die Substanz ist kohlenstoffärmer und wasserstoffreicher als Bilirubin, entsprechend ihrer Bildung und kann also nur durch Bindung von Wasserstoff entstanden sein. Nimmt man an, dafs auch noch Wasser eingetreten ist, und zwar H_2O auf

2 (Mol. ?) Bilirubin neben H_2, so würde der Körper $C_{32}H_{40}N_4O_7$ resultiren, nach der Gleichung :

$$2\,C_{16}H_{18}N_2O_3 + H_2 + H_2O = C_{32}H_{40}N_4O_7$$

und dieser verlangt :

		Gefunden (Mittel)
C_{32}	64,86	64,68
H_{40}	6,75	6,93
N_4	9,45	9,22
O_7	—	—

was mit den erhaltenen Resultaten recht gut übereinstimmt. Der neue Körper ist also durch Aufnahme von Wasserstoff und Wasser unter Verdoppelung des Moleculs von Bilirubin (falls nicht, wie vielleicht wahrscheinlicher, die Bilirubinformel doppelt so grofs als gewöhnlich zu schreiben ist) entstanden und soll fortan als *Hydrobilirubin* bezeichnet werden.

Weitere Eigenschaften des Hydrobilirubins. Die Löslichkeitsverhältnisse habe ich bereits oben angegeben. Während die Verbindungen mit den Alkalien, dann Kalk und Baryt leicht in Wasser löslich sind, sind die der schweren Metalle in Wasser alle sehr schwer, oft fast unlöslich. Eine Lösung von Hydrobilirubin in Ammoniak, die durch Abdampfen im Wasserbade zur Trockne und Wiederlösen des Rückstandes neutral erhalten war, gab folgende Niederschläge : Zinksalze geben einen voluminösen dunkelrothen flockigen Niederschlag, der noch in ganz verdünnten Lösungen entsteht, und aus diesen manchmal unter vollständiger Entfärbung der überstehenden Flüssigkeit; er löst sich leicht und vollkommen in Ammoniak. Silbernitrat giebt ebenfalls einen flockigen dunkelchokoladefarbigen Niederschlag, löslich in Ammoniak. Ganz ähnliche Niederschläge, immer flockig braun oder braunroth, geben Bleiacetat, schwefelsaures Cadmium, Kupfervitriol, essigsaures Uran, Sublimat, Alaun, Platinchlorid. Von allen diesen Reagentien wird die gröfste Menge des Farbstoffs aus-

gefällt, die Filtrate sind meist nur blafs röthlich oder gelb. Fast unlöslich sind die Quecksilberverbindung und ein basisches Zinksalz, das leicht entsteht, wenn man eine saure Hydrobilirubinlösung mit Zinksulfat versetzt und nun tropfenweise Ammoniak hinzufügt.

Zwei hervorragende physikalische Eigenschaften des Hydrobilirubins sind die Erscheinungen der Fluorescenz und der Spectralabsorption, welche gewisse Lösungen davon zeigen.

Löst man etwas Hydrobilirubin in verdünntem Alkohol, oder setzt man zu einer so verdünnten alkalischen Lösung (in Ammoniak oder phosphorsaurem Natron u. s. w.) desselben, dafs Säuren nichts mehr ausfällen, etwas Salz- oder Essigsäure bis zur sauren Reaction, d. h. so weit, dafs die Flüssigkeit die gelbe Farbe verliert und rothgelb oder rosenfarbig wird, so zeigt sie in dünner Schicht (½ bis 2 CM.) vor den Spectralspalt gestellt eine sehr lebhafte und markirte Absorption des Spectrums zwischen grün und blau, und zwar bei meinem gröfseren Apparat (wenn Li bei 102,5; Na auf 120 und K-β auf 219,5 steht) innerhalb der Theilstriche 146 bis 160, oder allgemeiner ausgedrückt genau zwischen den Fraunhofer'schen Linien b und F. Eben so bleibt es wenn die Lösung stärker sauer wird; Ammoniak hingegen macht das Band verschwinden und läfst nur eine schwache diffuse Absorption zwischen Grün und Blau, aber auf Zusatz von Säuren kehrt mit der röthlichen Farbe das schwarze Band zurück.

Ist die saure Lösung zu concentrirt, so geht die Verdunklung weit über F hinaus und bis dahin, dafs das Sehfeld rechts von etwa 140 an ganz dunkel wird, während vom rothen Ende her keine Absorption stattfindet. Bei starker Verdünnung wo der Streifen die angegebenen Dimensionen hat, ist er ziemlich scharf nach beiden Seiten, mehr nach dem Roth zu. Bei zunehmender Verdünnung wird er blässer,

ist aber, sobald man seine Lage weifs, noch erkennbar in 2 bis 3 CM. dicker Schicht, wenn die Flüssigkeit über weifses Papier gehalten nur mehr eine röthliche Nuance zeigt.

Bringt man eine mit Kali alkalisch gemachte Pigmentlösung vor den Spalt, so ist, wenn die Flüssigkeit nicht mehr braun, sondern nur mehr stark bernsteingelb erscheint, bei 1 bis 2 CM. Schichtendicke das Spectrum rechts von etwa 148 an ausgelöscht, sobald aber noch stärker verdünnt wird, erscheint allmälig das ganze Blau, ohne dafs ein scharfer Streifen bleibt, oder nur höchstens eine Andeutung. Ammoniak verhält sich eben so.

Hingegen geben die ammoniakalischen Lösungen des Farbstoffs, wenn sie etwas eines Zinksalzes (auch Cadmium) gelöst enthalten, besonders schöne Bänder. Es genügt, der stark ammoniakalisch gemachten Hydrobilirubinlösung ein paar Tropfen von Zinkchlorür oder -Sulfat hinzuzusetzen (wobei sich der entstandene Niederschlag leicht wieder löst) und diese Flüssigkeit vor den Apparat zu bringen. Oder man löst ausgefälltes Hydrobilirubinzink in Ammoniak und verdünnt. Beide Flüssigkeiten sind rosenroth und geben ein durch Schärfe und Dunkelheit ausgezeichnetes Band, das gegenüber den sauren Lösungen etwas nach links gerückt erscheint, daselbst bei 142 meiner Skale, also etwas vor b, scharf abgegrenzt, nach rechts hin verschieden breit ist, je nach der Concentration der Lösung, das aber immer am Dunkelsten von 142 bis 155 erscheint, d. i. von b an bis zur Mitte des Spectralabschnittes b bis F. Die ganze Erscheinung ist mindestens eben so empfindlich als die der sauren Pigmentlösung.

Die ammoniakalischen silberhaltigen Lösungen des Hydrobilirubins, so gemacht wie oben beim Zink angegeben ist, löschen ebenfalls alles Licht von b an aus, aber beim Verdünnen bleibt ein weniger schwarzer und markirter Streifen als bei den entsprechenden Zinklösungen. Die ammoniaka-

lische Lösung der Silberverbindung, wenn sie durch Auflösen des ausgewaschenen und getrockneten Silberniederschlags gemacht ist, zeigt in besonders auffallender Weise die Farben trüber Medien; bei durchgehendem Lichte erscheint sie dunkelgelb und ganz klar, bei auffallendem ganz undurchsichtig trüb und graugrün.

Auch die Fluorescenz zeigen die ammoniakalischen Zink- und Silberlösungen, namentlich die ersteren ungewöhnlich schön. Um sie gut zu erhalten, kann man etwas Substanz in Ammoniak lösen und einige Tropfen Zinksalz zusetzen, oder auch Hydrobilirubinzink in Ammoniak lösen. Die Flüssigkeit ist bei durchgehendem Lichte granatroth bis rosenroth und fluorescirt mit grüner Farbe. Säuren machen die Erscheinung verschwinden, Ammoniak ruft sie wieder hervor.

Von der Einwirkung anderer Reagentien auf Hydrobilirubin kann ich vorläufig nur Folgendes mittheilen. Salpetersäure giebt nichts, d. h. keine der G m e l i n'schen Probe ähnliche Farbenwirkung. Bromwasser entfärbt die wässerig-alkoholische Lösung schliefslich unter Abscheidung gelbweifser Flocken. Concentrirte Schwefelsäure löst beim Zerreiben das Hydrobilirubin mit braunrother Farbe, und giefst man bald in Wasser, so entstehen braunrothe Flocken, die in Weingeist gelöst wieder von Wasser gefällt werden, in Ammoniak sich mit gelbbrauner Farbe, nach Zusatz eines Zinksalzes mit röthlicher Farbe lösen u. s. w. Letztere Lösung zeigt auch die entsprechende Lichtabsorption, wonach also die concentrirte Schwefelsäure die Substanz unverändert löst. Trägt man in die Lösung der concentrirten Schwefelsäure Baryum- oder Bleisuperoxyd ein, so nimmt die Flüssigkeit eine elegante Purpurfarbe an, und giebt in Wasser gegossen Flocken, die mit gleicher Farbe von Weingeist aufgenommen werden.

Metallverbindungen.

Krystallisirte Verbindungen vermochte ich keine zu erhalten, und konnte deshalb einem näheren Studium derselben kein besonderes Interesse abgewinnen. Nichts desto weniger habe ich einen Theil meines Materials zur Darstellung der Zink- und der Silberverbindung verwendet.

Hydrobilirubin wurde in Barytwasser gelöst, die Lösung mit Kohlensäure behandelt, der kohlensaure Baryt abfiltrirt und die nun neutrale Lösung der Barytverbindung mit Zinkvitriol versetzt. Der Niederschlag ist flockig dunkelroth, filtrirt gut und schwindet stark beim Eintrocknen. Getrocknet ist die Verbindung fast schwarz mit grünem Schimmer.

Sie enthielt 14,6 pC. Zink. Sind in obiger Formel des Hydrobilirubins 3 Atome H durch 3 Atome Zn (= 32,53) vertreten, so resultirt eine Zinkverbindung, die 14,2 pC. Zink verlangt.

Viel leichter entstehen stark basische Zinkverbindungen, jene, von denen ich schon vorher erwähnt habe, dafs sie sich gut eignen den Farbstoff aus einem Gemenge auszufällen. Sogar als eine saure Pigmentlösung mit Zinksulfat und nur so viel Ammoniak versetzt wurde, dafs die Reaction noch schwach sauer blieb, enthielt der entstandene Niederschlag über 37 pC. Zink.

Die Silberverbindung wurde wie die des Zinks aus der Barytlösung gefällt mit Silbersalpeter. Dunkel chocoladefarbig flockig, trocknet stark ein zu einer schwarzen stahlgrünglänzenden Masse, deren eigenthümliches Verhalten zu wässerigem Ammoniak oben angegeben ist.

Er enthielt 35,75 pC. Silber, während $C_{32}H_{37}Ag_3N_4O_7$ oder Hydrobilirubintrisilber 35,4 pC. Silber enthält. Bei einer anderen Darstellung bekam ich eine Verbindung mit 37,1 pC. Silber, wahrscheinlich werden also auch vier- und höher-basische Verbindungen sich bilden können, es deutet darauf schon das Verhalten zu Zink.

Wichtiger für meine Untersuchung als dieses ist das Gesammtbild der merkwürdigen Eigenschaften des Hydrobilirubins, die zur Diagnose trefflich verwerthbare Charaktere geben, so dafs es leicht ist, auch dort, wo eine Analyse nicht möglich ist, die Substanz selbst in kleiner Menge wieder zu erkennen.

Solche Charaktere sind:

1) Der Farbenwechsel bei der Behandlung mit Säuren und Alkalien; die alkalischen Lösungen sind Braun bis herab zum Gelb des normalen Harns. Die sauren sind in abnehmender Concentration granatroth bis braunroth bis blafs rosa; eben so bei verminderter Schichtendicke werden die braunrothen Lösungen rosenfarben, was beim Schütteln z. B. so auffallend hervortritt.

2) Die Spectralabsorption zwischen b und F in saurer, ihr Erblassen in ammoniakalischer Lösung, und das intensive Wiederaufleben eines etwas nach links gerückten, links scharf begrenzten, rechts mehr verschwommenen schwarzen Bandes nach Zusatz einer kleinen Menge eines Zinksalzes zur Ammoniaklösung.

3) Die grüne Fluorescenz der zinkhaltigen ammoniakalischen Lösung, und das Verschwinden derselben auf Säurezusatz.

4) Die Fällbarkeit durch die meisten Metallsalze in braunen oder dunkelrothen Flocken.

5) Die optische Erscheinung an der ammoniakalischen Silberlösung.

Es war mir nicht schwer, sofort bei der ersten Bekanntschaft mit diesem neuen Gallenfarbstoffderivat die grofse Aehnlichkeit desselben mit jenem Farbstoff zu erkennen, den Jaffe in einigen Abhandlungen erwähnt, und namentlich genau in Virchow's Archiv *) beschrieben hat. Jaffe hat in dieser Abhandlung die verworrene Lehre von den Harnpigmenten,

*) Bd. 47, 405.

in der man bisher, nicht ohne Recht die meisten vorhandenen Angaben mit Mifstrauen betrachtend, kaum etwas Positives vorfand, recht wesentlich bereichert und in der Charakterisirung seines wenn gleich nicht analysirten Farbstoffs dauernd brauchbare Angaben geschaffen *).

Ich mufs hier Einiges aus dieser Abhandlung wiederholen. Jaffe's Farbstoff ist von ihm *Urobilin* genannt worden, wurde immer besonders im stark gefärbten Harn fiebernder Personen gefunden, der meist schon für sich, oft erst nach dem Verdünnen einen dunkeln Schatten zwischen b und F gab und den Farbenwechsel bei Zusatz von Alkalien zeigte. Bei einem gewissen Verhältnifs von Chlorzink und Ammoniak wurde der Farbstoff fast vollständig gefällt, ein Verhalten, das Jaffe benutzt hat zur Isolirung seines Urobilins: „Urin wird mit nicht zu geringem Ueberschufs von NH_3 versetzt, filtrirt, und zu dem Filtrat so lange eine concentrirte alkoholische oder wässerige Chlorzinklösung gesetzt, als der Niederschlag sich noch vermehrt.“ „Die voluminösen Zinkniederschläge haben meist eine schöne rothe oder rothbraune Farbe; sie werden mit kaltem, dann heifsem Wasser gewaschen bis zum Verschwinden der Chlorreaction, dann mit Alkohol ausgekocht, endlich bei gelinder Wärme getrocknet.“ „Die getrocknete und pulverisirte Masse wird nun in wässerigem Ammoniak gelöst und die mit Farbstoff überladene Lösung mit Bleizucker gefällt.“ „Der in der Regel intensiv rothe Bleiniederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und mit schwefelsäurehaltigem Alkohol zerlegt.“

„So erhält man schliefslich eine saure Pigmentlösung, welche stets folgende Charaktere zeigt: in concentrirtem Zustande *braun, wird sie beim Verdünnen rothgelb, bei fort-*

---

*) Ich freue mich, hierin mit Neubauer übereinzustimmen, der in der neuesten sechsten mir so eben zugekommenen Auflage seiner Analyse des Harns das Jaffe'sche Urobilin an die Spitze des von ihm neu bearbeiteten Abschnitts über Harnpigmente stellt.

gesetzter Verdünnung aber nicht gelb, sondern rosenroth.“ „Bringt man eine concentrirte Lösung vor den Spectralapparat, so erscheint das Spectrum vom violetten Ende her bis etwa zur Linie b völlig dunkel; beim Verdünnen hellt sich der verdunkelte Theil allmälig auf und es *bleibt schliefslich ein Absorptionsstreif* (γ) mit etwas verschwommenen Rändern an der Stelle *zwischen b und F.*“

„Wird die Lösung durch Ammoniak alkalisch gemacht, so tritt derselbe Farbenwechsel ein, wie wir ihn am Urin direct beobachtet haben: die rothgelbe oder rothe Farbe der sauren Lösung macht einer hellgelben, in's Grünliche spielenden Platz.“

„Die Verdünnung, bei der die Fluorescenz in Urobilinlösungen erscheint, ist enorm. Lösungen, die im durchfallenden Lichte fast farblos erscheinen, zeigen im auffallenden noch deutlich grünen Schimmer.“

„Fügt man zu einer schwach ammoniakalischen Urobilinlösung, die an und für sich den Streifen gar nicht, oder nur undeutlich zeigt, Chlorzink, so erscheint derselbe sofort *in der gröfsten Schärfe.*“ „*Dieses Absorptionsband liegt zwischen b und F, aber der Linie b näher als der Streifen der sauren Lösung*; es ist weit dunkler und schärfer begrenzt als letzteres, und bleibt noch bei den gröfsten Verdünnungsgraden sichtbar.“ Die weitere Reinigung versucht J a f f e durch Ausschütteln der mit Wasser vermischten Lösung mit Chloroform.

Auch aus normalem Harn, und zwar in 45 Fällen, konnte das Urobilin nachgewiesen werden, jedoch hält J a f f e dafür, dafs noch ein anderer färbender Körper darin enthalten sei, da die Streifen nicht immer der Intensität der Färbung entsprechen.

Durch die Wiederholung dieser Stellen aus J a f f e's Abhandlung habe ich am Besten gezeigt, dafs die Eigenschaften meines Hydrobilirubins und J a f f e ' s Urobilins, also die Substanzen selbst identisch sind. Dafs ich für meine Substanz

(richtiger für beide) den Namen Hydrobilirubin einführe, begründet sich durch die künstliche und natürliche Bildung, und zweitens dadurch, dafs wenigstens etwas von der Constitution durch den Namen ausgedrückt ist.

Jaffe's Versuche selbst habe ich sämmtlich wiederholt und wie beschrieben gefunden; leider giebt sein Verfahren schliefslich nur höchst unbedeutende Mengen Substanz. Indem sonach gezeigt ist, dafs das hydrirte Bilirubin gleich ist dem bisher am Reinsten gewonnenen Harnfarbstoff, habe ich mich bemüht, diese beiden auch noch mit jenen Substanzen zu vergleichen, die von anderen Autoren als Harnpigmente abgeschieden wurden, und zu sehen, ob sie nicht vielleicht unreines Hydrobilirubin, oder ob sie vollständig davon verschieden sind.

Unter diesen ist zunächst Thudichum's Urochrom zu erwähnen, das nach Entfernung der Phosphorsäure und Schwefelsäure aus dem Harn mit Bleizuckerlösung und Ammoniak gefällt, dann an Baryt und Quecksilber gebunden wird u. s. w. Schon die erste Lösung, durch Zerlegen des Bleiniederschlags mit Schwefelsäure erhalten, zeigt die gelbrothe Farbe und giebt gut das dunkle Spectralband.

Wichtiger, obwohl älter, schien mir die Arbeit Scherer's über den Harnfarbstoff (Scherer brauchte diesen Namen zuerst), die unter dem Titel „über die Extractivstoffe des Harns *) erschienen ist. Auch er verfuhr ähnlich wie Thudichum. Der frische Harn wurde kalt nach dem Ausfällen mit Baryumnitrat mit Bleizuckerlösung versetzt und der gewaschene Niederschlag mit Salzsäure und Alkohol zerlegt. Er erhielt ein Filtrat, das so reich an Farbstoff war, dafs es dunkelroth bis schwarzbraun erschien. Durch Abdunsten der Lösung und Waschen des schwarzbraunen Rückstandes mit

*) Diese Annalen 57, 180.

Wasser, erhielt er seinen Farbstoff, der kaum wägbare Spuren anorganischer Substanz enthielt, sich etwas in Wasser, leicht in Alkohol und Alkalien löste. Ich habe auch dieses nachgemacht, und genau so gefunden, nur wurde der Farbstoff im Wasserbade nicht ganz trocken, sondern blieb etwas schmierig, also jedenfalls noch verunreinigt zurück. Die Lösung zeigte jedoch *alle* oben angegebenen, für das Hydrobilirubin charakteristischen Eigenschaften, die Fluorescenz, die entsprechenden Streifen der sauren und ammoniakalischen Lösung u. s. w. und zwar sehr intensiv. Versetzt man Scherer's alkoholisch-salzsaure Lösung nach dem Verdünnen mit Ammoniak und Zinkvitriol, so wird fast aller Farbstoff gefällt, und der Niederschlag giebt mit schwefelsäurehaltigem Alkohol zerlegt eine Pigmentlösung, die recht geeignet ist, die Eigenschaften des Hydrobilirubins und sein Vorkommen im Harn kennen zu lehren, da ihre Darstellung einfacher und die Ausbeute beträchtlicher ist als nach dem Jaffe'schen Verfahren.

Obwohl nicht zu zweifeln ist, dafs das Pigment, wie es Scherer in Händen hatte, nicht rein war, so ist doch bemerkenswerth, dafs wenn man heute Scherer's analytische Resultate mit den Zahlen, die aus mittelst krystallisirtem Bilirubin dargestelltem Hydrobilirubin gewonnen sind, vergleicht, einige Analysen namentlich vom Fieberharn grofse Annäherung zu letzteren zeigen, namentlich im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt. So z. B. gab Scherer für Harnfarbstoff aus dem dunklen Harn eines an heftigem hektischem Fieber Leidenden an :

C	65,25
H	6,59,

ein anderes Mal :

C	64,99
H	7,00,

was nicht weit entfernt von der Zusammensetzung des Hydro-

bilirubins ist, und darauf deuten würde, daſs das Scherer'sche Präparat wenigstens keine groſsen Mengen verunreinigender Substanz enthielt. Andere Analysen freilich gaben weiter abstehende Resultate *).

Indem wir so gesehen haben, in welch naher chemischer Beziehung der Orange-Gallenfarbstoff und der (hauptsächlichste) Harnfarbstoff wenigstens beim Menschen zu einander stehen, ergiebt sich der Kreislauf dieser Pigmente von selbst, und manche zusammenhanglose Thatsache reiht sich schön ein. Das mit der Galle in den Darm ergossene Bilirubin erleidet während seiner Wanderung herab bis zum Colon und in diesem selbst seine Wasserstoff- und Wasseraufnahme unter dem Einflusse von Wasserstoff entbindenden Processen. Ganz gleich verhält sich Biliverdin: ich habe eine alkoholische Biliverdinlösung mit Natriumamalgam behandelt, und bald eine braune Lösung erhalten, identisch mit der aus Bilirubin.

Es muſs daher im Darm sich unser Farbstoff vorfinden, was zu demonstriren mich die Herren Vaulair und Masius überhoben, die in einer kleinen Abhandlung **) angaben: „.. der Farbstoff, den wir in den Stoffen des Darminhaltes aufgefunden haben, ist dem Urobilin von Jaffe sehr nahe verwandt." Er zeigte dieselbe Spectralerscheinung und wurde bald darauf ***) von Jaffe als mit dem Urobilin — also auch Hydrobilirubin — identisch bezeichnet. Auch ich habe keinen Unterschied bei allen Reactionen gefunden, nur sind die Spectralerscheinungen weit matter, und die Lösung, wie sie von

---

*) Damit ist auch wenigstens für den wichtigsten Harnfarbstoff der angebliche Eisengehalt widerlegt. Auch hat Dr. Schlemmer neuerdings wieder in meinem Laboratorium in gröſseren Mengen Harns vergeblich nach Eisen gesucht.

**) Centralbl. f. d. med. Wissenschaft. 1871, Nr. 24.

***) Daselbst 1871, Nr. 30.

Vaulair und Masius mit geringem Aufwand chemischer Reinigungsmethoden dargestellt und untersucht wurde, stark unrein.

Vom Darm aus wird das Hydrobilirubin aufgesaugt und geht schliefslich in den Harn, um dort seinen Cyclus im Organismus zu beenden. Da das Hydrobilirubin im Darm keine ersichtliche Rolle spielt, und die Aufsaugung nur ein Mittel ist den Körper aus dem Organismus hinaus zu bringen, so ist nicht einzusehen, dafs die Gallenfarbstoffe überhaupt einem Zwecke dienlich sein sollten, und man wird dermalen sie nicht anders denn als nutzlose Nebenproducte des Leberchemismus anzusehen haben.

Auf dem Wege zwischen Darm und Niere in der Blutbahn ist das Hydrobilirubin leicht nachzuweisen, wenigstens beim Ochsenblut (Menschenblut habe ich in der letzten Zeit keines unter Händen gehabt) ist das klare, in der Winterkälte von den letzten Körperchen abgetrennte Serum intensiv gelb und giebt im Spectrum Dunkelheit von 144 an, links scharf begrenzt, dann ein schmales blasseres Streifchen 120 bis 122 (das vielleicht von Spuren eines veränderten Blutfarbstoffs herrühren dürfte), so in einer Schicht von 1½ Centim. und unverdünnt. Nach Wasserzusatz zum Serum ist das Blau gut zu sehen, aber zwischen Grün und Blau ist ein mäfsig dunkler Schatten geblieben. Das mit Chlorzink und Ammoniak versetzte Blutserum giebt deutliche Verdunklung von 146 an.

Ich hatte diefs eben gesehen, als mir die Abhandlung von R. Přibram *) : „eine neue Methode zur Bestimmung des Kalks u. s. w. im Blutserum“ zukam, in welcher nebenbei in einer Notiz des Spectrums vom Serum gedacht wird : „Bei dieser Gelegenheit will ich eines interessanten Verhaltens des Pferdeserums vor dem Spectroscop gedenken. Während

*) Berichte der sächsischen Gesellschaft d. Wissensch. 1871, 279.

keine Spur von Hämatin u. s. w. nachweisbar war, erschien der ganze blauviolette Theil des Spectrums ausgelöscht." „Bei einer Dicke der Flüssigkeitsschicht von 4,5 Centimetern beginnt die Absorption schon bei E und erreicht schon in der Nähe von b ihr Maximum; von da an erscheint der ganze Theil des Spectrums fast vollständig ausgelöscht." „Bei einer Dicke der Flüssigkeitsschicht von 1 Centimeter bemerkt man den Beginn der Absorption bei b etwas gegen F."

Was noch zu erweisen wäre, ist die Diffusionsfähigkeit des Hydrobilirubins; man könnte es als nicht krystallisirbar, für colloïd halten. Ich habe etwas vom Farbstoff in gewöhnlichem phosphorsaurem Natron gelöst in einen Dialysator gebracht; schon nach wenigen Stunden war die Flüssigkeit zu beiden Seiten der Membran gleich tingirt. Einem kleinen Hunde, in dessen sehr blassem Harn sich kein Hydrobilirubin *) nachweisen liefs, wurden zwei Pravaz'sche Spritzen voll der Lösung in phosphorsaurem Natron subcutan injicirt. Der vier Stunden später genommene Harn war dunkelbernsteingelb und zeigte für sich schon nach dem Ansäuern einen deutlichen Absorptionsstreif von b bis F.

So wie man vom Gallenfarbstoff künstlich zum Harnfarbstoff gelangt, so wird der nächste Schritt in der Lehre vom Zusammenhang der thierischen Pigmente der sein, den Blutfarbstoff zurück in Gallenfarbstoff zu verwandeln.

Zum Schlusse hätte ich noch der Abhandlung von Prof. Heynsius und Dr. Campbell aus dem Archiv f. d. ges. Physiologie 1871, S. 497 zu gedenken, worin sehr ausführlich die Absorptionsstreifen verschiedener aus Gallensteinen erhaltenen Auszüge, der Oxydationsproducte vom Bilirubin

---

*) Auch Jaffe fand den Hundeharn frei davon.

und des letzten von mir dargestellten und Choletelin benannten Reactionsproductes beschrieben und abgebildet sind. Die beiden Forscher halten das Choletelin mit dem Jaffe'schen Urobilin für identisch. Diefs ist nicht der Fall; die Angaben der Verf. selbst thun dar, dafs sie mit ungenügendem Material gearbeitet haben. Das Choletelin ist ein Körper von sehr wenig markirten Eigenschaften, der keine auffallende Farbenänderung bei Behandlung mit Säuren und Alkalien, namentlich *keine rothen* sauren Lösungen, *keine Fluorescenz, keine dunkelrothen Metallniederschläge, keinen* Streifen in ammoniakalischer Zinklösung zeigt, sondern nur eine allerdings auch zwischen Grün und Blau gelegene, aber mattere und *unbeständige* (Heynsius und Campbell) Verdunkelung giebt.

Ich hatte mir neuerdigs wieder dieses Endproduct (Choletelin) der Gmelin'schen Reaction mit salpetriger Säure dargestellt, um die Angaben der beiden Verff. zu prüfen, aber gesehen, dafs diefs ein Irrthum und beide Substanzen nicht zu verwechseln sind. Ich kann endlich noch Jaffe als Gewährsmann gegen Heynsius und Campbell anführen, welcher (Virchow's Arch. Bd. 47) auch erst glaubte in einem Oxydationsproducte des Bilirubins einen dem Urobilin ähnlichen Farbstoff gefunden zu haben, „allein bei weiterer Untersuchung gingen die Eigenschaften der beiden Pigmente auseinander.“

Physiolog.-chem. Universitätslaboratorium in Innsbruck, Februar 1872.

Vorläufige Mittheilungen;

von *Ed. Linnemann.*

(Eingelaufen den 27. März 1872).

Die Acrylsäure, welche im reinen Zustand nahezu den Siedepunkt der Propionsäure besitzt, sich von derselben aber durch die Fähigkeit, unterhalb + 7° C. in prachtvollen Kry-

stallen zu erstarren, so wie durch die Neigung, oft ganz von selbst in eine amorphe weifse Masse von ähnlicher Beschaffenheit wie das Disacryl überzugehen unterscheidet, verbindet sich leicht mit Jodwasserstoff, Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff zu Säuren von der Zusammensetzung der Haloïdpropionsäuren.

Die mit Jodwasserstoff entstehende Verbindung ist identisch mit der *Glycerinjodpropionsäure*; die mit Bromwasserstoff entstehende Säure identisch mit der von Richter aus Jodpropionsäure und Brom dargestellten Isobrompropionsäure; die mit Salzsäure entstehende Säure aber schmilzt um 20° C. niedriger als die β-Chlorpropionsäure. Wichelhaus giebt den Schmelzpunkt der Glycerinchlorpropionsäure zu 65° C., Richter den Schmelzpunkt der aus Jodpropionsäure und Chlor dargestellten Säure zu 58° C. an; meine Säure auf verschiedene Weise dargestellt und gereinigt, obgleich von der Zusammensetzung der Monochlorpropionsäure, schmilzt constant bei 40,5° C. (corrig.). Auch der Aethyläther dieser Säure, den man auch erhält, wenn man acrylsauren Aethyläther aus Acrylsäure und Aethylalkohol unter Mitwirkung von Salzsäuregas darzustellen versucht, siedet höher als der Chlorpropionsäureäther von Wichelhaus.

In Folge dieser Verbindungsfähigkeit der Acrylsäure wird voraussichtlich eine Reihe von Derivaten der Acrylsäure nicht darstellbar sein, so z. B. das Acrylchlorür, an dessen Stelle ein Lactylchlorid zu erwarten ist. Ob Acrylsäure mit Wasser oder Ammoniak direct Lactylderivate zu liefern im Stande ist, habe ich trotz einiger vorläufiger Versuche mit Bestimmtheit noch nicht entscheiden können.

Ausführlicheres folgt mit Anderem bei späterer Gelegenheit.

Lemberg, den 24. März 1872.

Beiträge zur Kenntnifs des Cochenillefarbstoffs;

von *C. Liebermann* und *W. A. van Dorp*.

(Eingelaufen den 6. April 1872.)

Von allen Farbstoffen, welche die Technik von Alters her in grofsem Mafsstabe verwendet, ist der der Cochenille theoretisch verhältnifsmäfsig am Wenigsten untersucht, obwohl er bis zur Entdeckung der Anilinfarben als der schönste und kostbarste Farbstoff gelten kann. Doch besitzt er keine der Eigenschaften, welche dem Chemiker besonders angenehm und zur Untersuchung einladend erscheinen; er giebt fast keine gut krystallisirte Verbindung, kein Sublimat, das eine leichte Reinigung gestattete, und, nach den verschiedensten Seiten chemisch verarbeitet, fast kein auch auf anderen Wegen darstellbares Product, welches seinen Zusammenhang mit anderen Verbindungen und demgemäfs seine Constitution zu erforschen gestattete. So mag es gekommen sein, dafs, obwohl schon Drebbel (1630) und Glauber sich mit dem Gegenstande beschäftigten, fast die ganze Cochenilleliteratur nur den zoologischen und technischen Theil der Frage behandelt, und nur eine kleine Anzahl *) chemischer Arbeiten vorhanden ist.

Unter diesen nehmen die Untersuchungen von Warren de la Rue **) und von Hlasiwetz und Grabowski ***) die hervorragendste Stelle ein.

---

*) Eine vollständige Angabe der chemischen Literatur über Cochenille bis 1847 findet sich bei Warren de la Rue (diese Annalen **64**, 1).

) Diese Annalen **64, 1.

***) Daselbst **141**, 329.

De la Rue zeigte, dafs entgegen der von Pelletier und Caventou *) angestellten Analyse der Cochenillefarbstoff eine stickstofffreie Substanz sei, und sammelte nach einer sehr sorgfältigen Reinigung des ursprünglichen Farbstoffs eine grofse Menge analytischer Daten über denselben. Er studirte ferner die oxydirende Wirkung der Salpetersäure auf denselben, und wies neben Oxalsäure, die schon Pelletier und Caventou und Arppe **) gefunden hatten, eine neue Säure nach, die er Nitrococcussäure nannte, und für welche die Untersuchung der freien Säure und ihrer Salze zu der Zusammensetzung $C_8H_5(NO_4)_3O_4$ resp. $C_8H_3(NO_4)_3O_2R_2$ führte. Warren de la Rue wies schon damals darauf hin, dafs diese Säure identisch oder nur isomer mit der eben von Cahours entdeckten Trinitroanissäure sein könnte.

Einen weiteren Fortschritt in der Erkenntnifs des Cochenillefarbstoffs verdanken wir Hlasiwetz und Grabowski ***). Durch sie wissen wir, dafs der ursprüngliche Farbstoff der Cochenille (de la Rue's Carminsäure) ein Glycosid ist, das sich in Zucker und einen neuen Farbstoff, das Carminroth, spalten läfst. Diese Thatsache ist gleich interessant für den Physiologen, wie für den Chemiker, indem der thierische Farbstoff der Cochenille hierdurch in nächste Beziehung zu den Pflanzenfarbstoffen tritt, welche, so weit sie bis jetzt in dieser Richtung durchforscht sind, sich fast sämmtlich in der frischen Pflanze als im Glycosidzustand befindlich erweisen; diesen Ausdruck in dem erweiterten Sinne genommen, dafs er nicht allein diejenigen Substanzen umfafst, welche Zucker, sondern auch jene, welche zuckerähnliche Körper (wie Indiglucin, Phloroglucin, Quercitrinzucker) abspalten.

---

*) Ann. chim. phys. [2] **3**, 194.

) Diese Annalen **55, 101.

***) Daselbst **141**, 329.

Nach dieser Entdeckung, welche ihnen Anhaltspunkte zur Aufstellung neuer Formeln für die Carminsäure *) und das Carminroth gab, suchten Hlasiwetz und Grabowski durch weitergehende Spaltung des Farbstoffs nähere Aufschlüsse über sein Molecul oder Theile seines Moleculs zu gewinnen. Sie erhielten durch Schmelzen der Carminsäure mit Kali neben Oxal- und Bernsteinsäure, welche sie der Zersetzung des Glycosidzuckers zuschreiben, eine krystallisirte Substanz, der sie den Namen Coccinin beilegten. Die prächtigen an dieser beobachteten Farbenerscheinungen bei der Oxydation an der Luft oder beim Erhitzen ihrer Lösungen in concentrirter Schwefelsäure oder in Alkalien liefsen sie dieselbe „mit Körpern von der Natur des Chinons oder schwachen Säuren mit hohem Sauerstoffgehalt nach Art der Gallussäure und ähnlicher“ vergleichen. Uns scheint jedoch die Verbindung vielmehr ein in der Kalischmelze reducirter Farbstoff zu sein. Leider erhält man das Coccinin so schwierig und in so geringer Menge, dafs die Untersuchung von Hlasiwetz und Grabowski nicht über einige Analysen der Substanz hinaus kam.

Nitrococcussäure.

Die Nitrococcussäure, welche nach dem oben Erwähnten ein wohl charakterisirtes Zersetzungsproduct der Carminsäure bildet, ist niemals auf ihre Constitution untersucht worden,

*) Die Formel der Carminsäure bedarf zu ihrer Feststellung erneuter Untersuchungen, nachdem die Analysen von Schützenberger (Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1858, 462) und von Schaller (Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1864, 410) so abweichende Resultate von denen Warren de la Rue's ergeben haben. Es ist wohl möglich, dafs verschiedene Carminsäuren existiren, welche aus demselben Carminroth mit mehr oder weniger Zuckermoleculen bestehen; für die Annahme zweier in der Cochenille enthaltenen, nach den Formeln $C_9H_8O_6$ und $C_9H_8O_7$ zusammengesetzter Farbstoffe scheinen uns aber die analytischen Belege Schützenberger's nicht ausreichend.

obwohl es nicht unwahrscheinlich war, dafs dieselbe für die Beurtheilung der Constitution des Farbstoffs von derselben Wichtigkeit sein könnte, wie die der Phtalsäure für die Formel des Alizarins. Gmelin giebt nur an, dafs sie mit „Trinitromethylsalicylsäure *) und Trinitroanissäure" isomer sei. Diese Isomerie mufs aber deshalb eine entferntere sein, weil die beiden ersteren Säuren einbasisch sind, die Nitrococcussäure aber Salze mit 2 Atomen Basis bildet. Dagegen könnte sie wohl eine nitrirte Cresotinsäure sein, und diese Möglichkeit ist Strecker in seinem vortrefflichen kleinen Lehrbuch **) nicht entgangen. Da aber kein einziger Versuch vorliegt, so war auch die Abstammung der Säure von irgend einem anderen aromatischen Kohlenwasserstoff als dem Benzol nicht ausgeschlossen.

Darstellung der Nitrococcussäure. — Die Gewinnung dieser Säure aus Carminsäure hat keine andere Schwierigkeit, als die vorhergehende zeitraubende Darstellung des Farbstoffs. Wir haben diesen Uebelstand dadurch umgangen, dafs wir statt desselben den käuflichen Cochenillecarmin, der eine sehr feinpulverige Verbindung des Farbstoffs mit Thonerde und Kalk ist, anwandten. Man trägt diesen allmälig in kochende Salpetersäure von 1,37 spec. Gewicht ein, so lange hierbei ein heftiges Aufbrausen stattfindet, kocht kurze Zeit, und erhält dann nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade beim Erkalten einen Krystallbrei, der aus mit Oxalsäure gemengter Nitrococcussäure besteht. Beide Säuren lassen sich leicht dadurch von einander trennen, dafs man sie in heifsem Wasser löst, von Unreinigkeiten filtrirt, Salpetersäure zusetzt und erkalten läfst. Die Nitrococcussäure, welche in salpetersäurehaltigem Wasser bei weitem schwerer löslich ist, als Oxalsäure, fällt

*) Jetzt Trinitrosalicylsäuremethyläther genannt.

**) Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie, 5. Auflage, S. 727.

dabei in hübschen Krystallen aus. Durch Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel erhält man die reine Nitrococcussäure in weifsen silberglänzenden Schuppen, mit den von Warren de la Rue angegebenen Eigenschaften; die Ausbeute beträgt 6 bis 7 pC. des angewendeten Carmins. Ueber die Identität der Substanz mit Warren de la Rue's Nitrococcussäure lieferten folgende Analysen Aufschlufs.

I. 0,3054 Grm. Substanz gaben bei 100° getrocknet 0,3694 CO_2 und 0,0575 H_2O.

II. 0,3223 Grm. Substanz gaben 0,3939 CO_2 und 0,0557 H_2O.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	$C_8H_5(NO_2)_3O_3$
C	32,98	33,33	33,45
H	2,09	1,92	1,74.

Die Säure krystallisirt im nicht völlig reinen Zustand in gelben, der Pikrinsäure ähnlichen Blättchen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren werden dieselben jedoch weifs, geben aber gelbe, die thierische Faser und die Haut intensiv färbende Lösungen, die durch starke Säuren gefällt werden. Erst zwischen 170 und 180° beginnt sie unter Zersetzung zu schmelzen. Bei höherer Temperatur verpufft sie. Ihre wässerige Lösung giebt auf Zusatz von basisch-essigsaurem Blei einen gelben Niederschlag, der beim Kochen roth wird; beim Erkalten wird seine Farbe wieder allmälig heller.

Trinitrocresol.

Erhitzt man Nitrococcussäure mehrere Stunden mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 180°, so bemerkt man beim Oeffnen das Entweichen einer bedeutenden Menge Gas, welches sich als Kohlensäure erweist. Am Boden des Rohrs befindet sich eine krystallinisch erstarrte gelbe Masse, welche sich oft noch lange unter ihrem Schmelzpunkt flüssig erhält. Dieses Verhalten der Substanz deutete schon darauf hin, dafs hier ein Zersetzungsproduct der Nitrococcussäure vorläge.

Die neue Verbindung konnte von geringen Mengen unzersetzter Nitrococcussäure durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser, in welchem die letztere leichter löslich ist, befreit werden; sie ergab bei der Analyse folgende Zahlen :

I. 0,2562 Grm. Substanz bei 75° getrocknet gaben 39,9 CC. N bei 21,7° C. und 755,47 MM. Barometerstand.

Dieselbe Substanz erhält man, wenn man Nitrococcussäure mit roher Salzsäure bei 180° behandelt. Wir hatten gehofft, auf diesem Wege die Nitrogruppen in ähnlicher Weise entfernen und durch Chlor ersetzen zu können, wie diess Salkowski*) für die Chrysanissäure gelungen ist. Die Untersuchung zeigte jedoch, dass eine derartige Reaction nicht stattfindet. Die Analyse ergab auch hier :

II. 0,1550 Grm. Substanz gaben 0,1942 CO_2 und 0,0359 H_2O.

III. 0,2928 Grm. Substanz gaben 43,4 CC. N bei 17,1° C. und 758,87 MM. Barometerstand.

Die Zersetzung mit Wasser liefert jedoch ein reineres Product, als die mit Salzsäure, bei welcher ein theerartiger Körper gleichzeitig gebildet wird.

Die Analysen der Substanz führen zu der Formel $C_7H_5N_3O_7$, welche der Zusammensetzung des Trinitrocresols entspricht :

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_7H_4(NO_2)_3O$
C	—	34,17	—	34,56
H	—	2,57	—	2,06
N	17,44	—	17,17	17,28
O	—	—	—	46,10.

Folgende Gleichung giebt von der Entstehungsweise desselben aus Nitrococcussäure Rechenschaft :

$$C_8H_5(NO_2)_3O_3 = CO_2 + C_7H_5(NO_2)_3O.$$

Es ist bisher nur ein Trinitrocresol mit Sicherheit bekannt, welches zuerst von Fairlie **), später von Duclos ***)

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 224 und diese Annalen 163, 27.

**) Diese Annalen 92, 320.

***) Daselbst 109, 135.

und von Beilstein und Kellner*) aus dem Cresol des Steinkohlentheers dargestellt worden ist. Dieses Cresol scheint nach den Untersuchungen von Buff**) ein Gemenge von Para- und Metacresol zu sein; doch scheint es uns nicht unwahrscheinlich, dafs das daraus dargestellte Trinitroproduct nur von einem dieser Cresole (Paracresol?) abstammt, indem nach Duclos' Vorschrift, welcher angiebt, dafs man eine verdünnte Lösung von Cresylschwefelsäure zuerst mit etwas Salpetersäure erwärmen, den entstehenden harzartigen Körper abfiltriren und erst aus der im Filtrat enthaltenen Substanz das Trinitrocresol darstellen solle, möglicherweise die Derivate des anderen Cresols entfernt werden. Auch ein Vergleich der von Kolbe und Lautemann***) aus *Steinkohlentheercresol* mit CO_2 und Na dargestellten Cresotinsäure mit den von Engelhardt und Latschinoff †) aus α-, β- und γ-Cresol (aus Toluolsulfosäuren) in derselben Weise erhaltenen Säuren liefert keinen völlig sicheren Aufschlufs über die Stellung der Gruppen OH und CH_3 im *Steinkohlentheer*cresol, weil die Angaben von Kolbe und Lautemann nicht vollständig mit denen von Engelhardt und Latschinoff über eine der drei von ihnen dargestellten Säuren übereinstimmen.

Das von uns erhaltene Trinitrocresol besitzt die Eigenschaften, welche Duclos von seinem Trinitrocresol angiebt. Es ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. Aus kochendem Wasser fällt es beim Erkalten in langen gelben Nadeln aus. Der Schmelzpunkt liegt constant bei 105 bis 106°, Duclos giebt an: „etwas über 100°.“ Die Löslichkeitsbestimmung der Substanz ergab:

---

*) Diese Annalen **128**, 164.

) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **4, 378.

***) Diese Annalen **115**, 203.

†) Zeitschrift für Chemie 1869, 622.

26,0044 Grm. Wasser lösen bei 20° C. 0,0567 Trinitrocresol, also 458 Theile Wasser 1 Theil Trinitrocresol, übereinstimmend mit Duclos' Versuch, welcher 449 Theile Wasser ergab.

Das Kalisalz krystallisirte aus concentrirter wässeriger Lösung über Schwefelsäure in kleinen rein gelben Nadeln. Fairlie giebt orangerothe Nadeln an, Duclos erwähnt ihre Farbe nicht.

0,2833 Grm. derselben Substanz gaben bei 75° getrocknet 0,0873 K_2SO_4.

	Gefunden	Berechnet $C_7H_4K(NO_2)_3O$
K	13,84	13,91.

Binitroamidocresol.

Beilstein und Kellner haben das Trinitrocresol durch Reduction seiner alkoholisch-ammoniakalischen Lösung mit H_2S in Amidobinitrocresol verwandelt. Wir haben diesen Versuch auch mit unserem Trinitrocresol ausgeführt und alle von den genannten Chemikern angegebenen Erscheinungen wahrgenommen. Die in der von Beilstein und Kellner vorgeschriebenen Weise gereinigte Substanz stellte lange gelbe Nadeln dar. Man kann den auch bei Beilstein und Kellner's Versuchen der Substanz hartnäckig anhängenden Farbstoff am Leichtesten dadurch entfernen, dafs man dieselbe in Ammoniak löst und mit verdünnter Schwefelsäure ausfällt. Sie schmilzt bei 151° und zersetzt sich gleich darauf.

0,2287 Grm. Substanz gaben bei 75° getrocknet 0,3313 CO_2 und 0,0859 H_2O.

	Gefunden	Berechnet $C_7H_5(NO_2)_2(NH_2)O$
C	39,51	39,43
H	4,17	3,28.

Die Differenz im Wasserstoffgehalt erklärt sich daraus, dafs bei dem Mischen der Substanz mit dem pulverigen Kupferoxyd dieses etwas Wasser aufgenommen hatte.

Als das charakteristischste Salz führen Beilstein und Kellner das Magnesiumsalz an. Wir haben dasselbe wie

jene in Nadeln erhalten, welche beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in das ganze Becherglas durchkreuzenden langen Spiefsen anschossen.

Auch der Vergleich unseres Binitroamidocresols in seinem Verhalten gegen die ganze Reihe von Salzen, welche Beilstein und Kellner anführen, ergab nur kleine Differenzen. Während das Ammoniaksalz bei Zusatz von schwefelsaurem Kupfer, Quecksilberchlorid, salpetersaurem Silber, salpetersaurem Blei, schwefelsaurem Nickel, schwefelsaurem Cadmium genau die angegebenen Erscheinungen zeigte, erhielten wir mit schwefelsaurem Kobalt einen gelben statt braunen Niederschlag, mit Alaun und mit salpetersaurem Uran keine Fällung, während Beilstein und Kellner das Entstehen gelber Niederschläge angeben.

Aus diesen Daten folgt, dafs unser Trinitrocresol mit dem aus Steinkohlentheer erhaltenen identisch, und ferner, dafs die Nitrococcussäure eine Trinitrocresotinsäure ist; ihr Zerfallen in Kohlensäure und Trinitrocresol entspricht der von Kolbe und Lautemann beobachteten Spaltung der Cresotinsäure in Kohlensäure und Cresol :

$$C_8H_8O_3 = CO_2 + C_7H_8O.$$

Ruficoccin.

Hlasiwetz' Carminroth löst sich, wie die meisten Farbstoffe, unverändert in kalter concentrirter Schwefelsäure auf, erhöht man aber die Temperatur, so bemerkt man, dafs bei 125° die Farbe der Lösung in Violettroth übergeht. Dafs sich ein neuer Farbstoff gebildet hat, erkennt man daran, dafs der beim Verdünnen mit Wasser entstandene Niederschlag beim Auswaschen unlöslich bleibt, während die beiden bekannten Farbstoffe der Cochenille, Carminsäure und Carminroth, in Wasser sehr leicht löslich sind. Wir haben übrigens den neuen Farbstoff nur einmal der Controle wegen aus Carmin-

roth dargestellt; auch hier erspart man bei Anwendung von Cochenillecarmin viel Zeit und Mühe. Die kalte Lösung des Carmins in Schwefelsäure ist gelbroth, und daher der Uebergang zu Violett weit besser erkennbar, als bei Anwendung von Carminroth. Man verfährt zur Darstellung des neuen Farbstoffs, den wir Ruficoccin nennen, ganz so wie es der Eine *) von uns gemeinschaftlich mit Chojnacki zur Gewinnung von Rufiopin angegeben, indem man die Temperatur zwei bis drei Stunden auf 130 bis 140° erhält. Der durch Eingiefsen der schwefelsauren Lösung in Wasser hervorgebrachte Niederschlag wird sehr sorgfältig zur Entfernung aller Schwefelsäure ausgewaschen, gut getrocknet und wiederholt mit viel kochendem Alkohol ausgezogen, welcher auch kochend filtrirt werden mufs. Beim Verdunsten dieser schön citronengelb fluorescirenden rothbraunen Lösung hinterbleibt das Ruficoccin als braunes Pulver, das so lange mit Wasser gewaschen wird, bis dieses farblos abläuft. Dann wird von Neuem aus Alkohol krystallisirt; der so erhaltene ziegelrothe Farbstoff kann nun als völlig rein betrachtet werden.

Die Ausbeute an Ruficoccin beträgt nahezu 10 pC. des angewandten Cochenillecarmins; ersteres ist aber nicht das einzige bei der Reaction der Schwefelsäure auf Cochenillecarmin entstehende Product, es bleibt vielmehr beim Ausziehen des durch Wasser gefällten Farbstoffs mit Alkohol ein erheblicher Rückstand, der ungefähr 30 pC. des angewandten Farbstoffs beträgt. Wir haben für diese Substanz überhaupt kein anderes Lösungsmittel gefunden, als concentrirte Schwefelsäure oder Alkalilösungen, von welchen sie vollständig mit schön violetter Farbe aufgenommen wird. In Folge dieser Unlöslichkeit färbt sie auch weder die Beizen noch die thie-

*) Diese Annalen 162, 323.

rische Faser an. Wir werden weiter unten auf dieselbe zurückkommen.

Eigenschaften des Ruficoccins. — Es ist von kalten Lösungsmitteln überhaupt sehr schwer angreifbar; in der Wärme löst Wasser wenig, Aether ebenfalls wenig mit schön grüngelber Fluorescenz, Alkohol verhältnifsmäfsig am meisten, Alkalien geben schön cochenillefarbige Lösungen, aus denen Säuren gelbe Flocken ausfällen. Man bemerkt bei vorsichtigem Zusatz von Alkali zwei verschieden gefärbte Sättigungsstufen, so giebt wenig Ammoniak eine braune bis braunrothe, ein gröfserer Ueberschufs eine fuchsinrothe Lösung; diefs entspricht dem Verhalten der Säuren gegen die (mehrbasischen) Anilinfarbstoffe. Das Kalksalz stellt feucht ein dunkelviolettrothes, trocken ein schwarzes Pulver dar. Die Beizen werden mit cochenilleähnlichen, aber viel trüberen Farben angefärbt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit violettrother Farbe. Chloracetyl wirkt selbst bei 160° nur wenig ein. Mit Zinkstaub erhitzt liefert es einen weifsen sublimirenden Kohlenwasserstoff. Beim Erhitzen stöfst das Ruficoccin rothe Dämpfe aus, giebt aber nur eine sehr geringe Menge Sublimat. Erhitzt man mit Wasser auf 200°, so löst sich der Farbstoff auf, und beim Erkalten findet man das Rohr mit einer voluminösen Masse des unveränderten Farbstoffs erfüllt, die aus langen sehr feinen Krystallnadeln besteht. Bei 215° wurden *harte, schön ausgebildete*, orangerothe Nadeln erhalten.

Die ersten mit dem Ruficoccin ausgeführten Analysen ergaben nach dem Trocknen der Substanz bei 130° folgende Zahlen :

I. 0,1987 Grm. Substanz gaben 0,4670 CO_2 und 0,0806 H_2O.
II. 0,2319 Grm. Substanz gaben 0,5406 CO_2 und 0,0845 H_2O.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	$C_{16}H_{12}O_6$
C	64,10	63,58	64,00
H	4,51	4,05	4,00.

Die späteren Analysen, bei welchen uns gröfsere Mengen des Farbstoffs zu Gebote standen und bei denen wir eine ganz besondere Mühe auf die völlige Reinigung der Substanz verwendeten, ergaben durchweg einen etwas geringeren Wasserstoff- und etwas höheren Kohlenstoffgehalt, so dafs wir annehmen müssen, die Formel des Farbstoffs enthalte zwei Atome Wasserstoff weniger, als die oben gegebene.

III. 0,2371 Grm. Substanz bei 130 bis 140° getrocknet gaben 0,5545 CO_2 und 0,078 H_2O.

IV. 0,2180 Grm. Substanz gaben 0,511 CO_2 und 0,0737 H_2O.

V. 0,1956 Grm. Substanz gaben 0,4624 CO_2 und 0,0646 H_2O.

Die zu den Analysen III. und IV. verwendete Substanz hinterliefs 0,5 pC. Asche, welche in Rechnung gebracht wurde. Das zu Analyse V. verwendete Ruficoccin war in der oben mitgetheilten Art aus Wasser umkrystallisirt.

	Gefunden			Berechnet für
	III.	IV.	V.	$C_{16}H_{10}O_6$
C	63,78	63,98	64,47	64,43
H	3,66	3,76	3,67	3,36

Ruficoccinkalk. — Der Farbstoff wurde in frisch destillirtem überschüssigem Ammoniak gelöst, mit reinem Chlorcalcium gefällt und der Ueberschufs des Ammoniaks durch Erwärmen in einem kohlensäurefreien Luftstrom verjagt. Die Anwendung eines Ueberschusses von Ammoniak mit den daraus folgenden Vorsichtsmafsregeln zur Vermeidung von kohlensaurem Ammoniak ist für die Darstellung der Lacke vieler Farbstoffe von Wichtigkeit, weil sich die neutralen Ammoniaksalze der Farbstoffe meist nicht herstellen lassen, indem sie beim Abdampfen Ammoniak verlieren. Andererseits mufs der Ueberschufs an Ammoniak schnell verjagt werden, um die Bildung von Amiden der Farbstoffe zu verhindern.

Das so erhaltene Kalksalz bildet violettrothe Flocken, die nach dem Trocknen fast schwarz erscheinen.

0,2196 Grm. Substanz bei 130 bis 140° getrocknet gaben 0,0378 CaO.

	Gefunden	Berechnet $C_{16}H_6CaO_6$
CaO	17,21	16,67.

Um weitere Anhaltspunkte für die Constitution des Ruficoccins zu erlangen, wurde die Darstellung des Acetyläthers dieses Farbstoffs versucht. Weil die Substanz mit Chloracetyl, das, wie die geringe Menge sich entwickelnder Salzsäure zeigte, selbst bei 160° fast gar nicht einwirkte, zu verharzen schien, wurde das Ruficoccin mit Essigsäureanhydrid mehrere Stunden bei 180° behandelt. Das Einwirkungsproduct schmolz schon auf dem Wasserbade zu einem braunen Harz. Es wurde mit Chloroform ausgezogen, und die beim Verdunsten dieses Lösungsmittels zurückbleibende zähe Substanz mit absolutem Alkohol aufgenommen. Beim allmäligen Verdampfen des Alkohols schied sich die Substanz schön ziegelroth ab. Die successiven Anschüsse ergaben bei der Analyse folgende Zahlen :

I. 0,2090 Grm. Substanz gaben bei 70° getrocknet 0,4910 CO_2 *).

II. 0,1660 Grm. Substanz gaben bei 115° getrocknet 0,3927 CO_2 und 0,0621 H_2O.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ruficoccin verlangt
C	64,07	64,52	64,43
H	—	4,16	3,36.

Diese Zahlen stehen den für Ruficoccin berechneten sehr nahe, während die acetylirten Derivate bedeutend weniger Kohlenstoff verlangen, z. B. :

	$C_{16}H_6O_2{(OH)_3 \atop (C_2H_3O_2)}$	$C_{16}H_6O_2(C_2H_3O_2)_4$
C	63,53	61,80
H	3,53	3,86.

Der Versuch eines directen Nachweises vorhandener Acetylgruppen wurde nach Schiff's Methode **) ausgeführt.

*) Die Wasserbestimmung ging verloren.

) Diese Annalen **154, 10.

Uebereinstimmend mit dem Resultat der Analysen wurden nur sehr geringe Mengen phosphorsaurer Ammoniakmagnesia erhalten.

Hieraus ergiebt sich, dafs das Essigsäureanhydrid wie das Chloracetyl sehr schwer auf Ruficoccin einwirkt, und dafs diese Methode die Anzahl der Hydroxyle zu bestimmen, für Farbstoffe nicht immer brauchbare Resultate liefert.

Wahrscheinlich ist diese durch ihre gröfsere Löslichkeit und ihre Leichtschmelzbarkeit vom Ruficoccin sich unterscheidende Substanz demnach nichts Anderes als mit wenig acetylirter Substanz verunreinigtes Ruficoccin.

Wir müssen an dieser Stelle die Gründe angeben, welche uns nächst der aus den Analysen ersichtlichen procentischen Zusammensetzung zur Aufstellung der Formel $C_{16}H_{10}O_6$ für unseren Farbstoff geführt haben.

Das Ruficoccin steht seiner Entstehungsweise und allen seinen Eigenschaften nach zu dem leicht löslichen Cochenillefarbstoff durchaus in demselben Verhältnifs, in welchem das Rufiopin zur Opiansäure und die Rufigallussäure zur Gallussäure stehen. Ein Vergleich seines Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts mit dem der ursprünglichen Substanz zeigt deutlich eine stattgehabte Kohlenstoffverdichtung an. Endlich tritt sein Zusammenhang mit den genannten Verbindungen auch dadurch hervor, dafs es bei der Reduction mit Zinkstaub einen weiter unten besprochenen, sublimirenden, *dem Anthracen ähnlichen* Kohlenwasserstoff liefert, während die ursprünglichen Cochenillefarbstoffe, gerade wie Opiansäure und Gallussäure, gar keine oder nur ölige, leicht flüssige Zersetzungsproducte geben.

Nun führt aber die Erkennung der Nitrococcussäure als Trinitrocresotinsäure $C_6\begin{cases}(NO_2)_3\\ OH\\ CH_3\\ COOH\end{cases}$ zu dem sicheren Schlufs, dafs

der ursprüngliche Farbstoff, das Carminroth, Methylgruppen in directer Verbindung mit dem aromatischen Kern besitzt, da man nicht annehmen kann, dafs diese bei der oxydirenden Wirkung der Salpetersäure erst gebildet würden. Obwohl wir nun nicht wissen, in welcher Beziehung der Cresotinsäurecomplex zum ganzen Carminrothmolecul steht, so ist doch wohl anzunehmen, dafs die Schwefelsäure, welche bei der Ruficoccinbildung unter SO_2-Entwickelung ähnlich oxydirend auf den Cochenillefarbstoff wirkt wie die Salpetersäure, auch einen ähnlichen Complex wie den der Cresotinsäure abspaltet, und dafs *zwei* Molecule eines solchen Complexes sich in der Weise unter Wasserentziehung zusammenlagern, wie diefs die Gallussäure bei der Rufigallussäurebildung thut. Diefs würde die Entstehung eines Farbstoffs nach folgender Gleichung erwarten lassen :

$$2(C_8H_8O_4) - 2H_2O = C_{16}H_{12}O_6.$$

Der höhere Sauerstoffgehalt unserer Substanz läfst es als wahrscheinlich erscheinen, dafs die Reaction der Salpetersäure und die erste Wirkung der concentrirten Schwefelsäure sich insofern unterscheiden, als die Stelle, an welcher das Carminrothmolecul unter Bildung von Creosotinsäure durchbrochen wird, bei Einwirkung von Salpetersäure durch die Nitrogruppe, bei der oxydirenden der Schwefelsäure aber durch OH ausgefüllt wird. Es würde dann in der ersten Phase der Schwefelsäurewirkung nicht Cresotinsäure, sondern eine Methylbioxycarbonsäure des Benzols $C_6H_2(CH_3)(OH)_2(COOH)$ gebildet werden, worauf in der zweiten Phase die Condensation nach folgendem Schema verliefe :

$$2(C_8H_8O_4) - 2H_2O = C_{16}H_{12}O_6.$$

In der That haben wir, den ersten Analysen zufolge, diese Zusammensetzung für das Ruficoccin angenommen, bis die später angestellten einen etwas geringeren Wasserstoffgehalt ergaben, der die um 2 Atome H ärmere Formel $C_{16}H_{10}O_6$

adoptiren liefs. Hiernach konnten wir nur vermuthen, dafs bei der Behandlung mit Schwefelsäure zwei H-Atome fortoxydirt worden seien.

Die Untersuchung der bei der Zinkstaubreaction aus Ruficoccin entstehenden Kohlenwasserstoffs mufste zur Bestätigung oder Verwerfung der über den Farbstoff aufgestellten Ansichten führen. War unser Farbstoff nach der Formel

$$2 C_8H_6O_4 - 2 H_2O = C_{16}H_{12}O_6$$

und in analoger Weise wie die Rufigallussäure entstanden, so mufste der erhaltene Kohlenwasserstoff Dimethylanthracen sein; waren aus dem Farbstoff zwei weitere H-Atome abgespalten, so war die Bildung eines $C_{16}H_{12}$ zusammengesetzten Kohlenwasserstoffs zu erwarten.

Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$. — Zur Darstellung des Kohlenwasserstoffs erhitzt man den Farbstoff mit Zinkstaub in der früher *) angegebenen Weise, indem man stets nur 1 Grm. Substanz auf einmal anwendet. Im vorderen Theil der Röhre setzt sich alsdann ein Sublimat schöner Krystallblättchen ab, dessen Menge wegen der geringen Sublimationsfähigkeit des Farbstoffs leider sehr gering ausfällt. Wir haben bei successiver Verarbeitung von über 30 Grm. Ruficoccin nicht ganz 1 Grm. des rohen Kohlenwasserstoffs gewonnen.

Derselbe wurde zunächst durch Pressen gereinigt, dann sublimirt und aus Benzol umkrystallisirt. Hierbei verliert er die gelbe Farbe und die grüne Fluorescenz, welche er meist im unreinen Zustande besitzt. Die Sublimation ist der des Anthracens sehr ähnlich; Lösungsmittel, wie Aether, Alkohol, Benzol nehmen ihn bei weitem leichter auf als Anthracen. Der Schmelzpunkt der gereinigten Substanz schwankte bei verschiedenen Proben zwischen 183 und 188°; die Verbindung mit Pikrinsäure bildet undeutlich ausgebildete orangefarbene Krystalle.

*) Diese Annalen Suppl.-Bd. 7, 297.

Eine Analyse ergab die folgenden Zahlen :

0,1825 Grm. Substanz bei 100° getrocknet gaben 0,6302 CO_2 und 0,1041 H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{12}$	$C_{16}H_{14}$	$C_{14}H_{10}$
C	94,18	94,12	93,2	94,38
H	6,34	5,88	6,8	5,62.

Diese Zusammensetzung stimmt mit der für $C_{16}H_{12}$ verlangten gut überein, ziemlich, obwohl weniger gut mit den für Anthracen berechneten Zahlen. Obwohl der Kohlenwasserstoff sich in seinem ganzen Verhalten als eine dem Anthracen nahestehende Verbindung charakterisirt, so sind doch die beobachteten Unterschiede im Widerspruch mit einer Identität beider Verbindungen. — Die Formel $C_{16}H_{14}$ endlich ist nach der Analyse nicht zulässig.

Zum weiteren Vergleiche mit Anthracen wurde das Chinon unseres Kohlenwasserstoffs durch Kochen desselben mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig dargestellt. Es krystallisirt aus Eisessig oder Benzol in dem Anthrachinon gleichenden langen weifsen Nadeln. Es sublimirt in hellgelben Nadeln, wie Anthrachinon. Den Schmelzpunkt dieser Verbindung fanden wir, nachdem sie bei 225° weich geworden war, bei 250°. Anthrachinon schmolz daneben bei 275°. Unser Chinon liefs sich durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure in eine Sulfosäure verwandeln; beim Verschmelzen derselben mit Kali erhielt man eine rothe (Anthrachinonsulfosäure giebt eine blaue) Schmelze, die Farbe wurde sehr leicht durch Ueberschmelzen zerstört. Auch hier wurden also neben grofsen Aehnlichkeiten geringe Differenzen mit Anthrachinon gefunden. Zu einer Analyse unseres Chinons reichte das Material bisher nicht aus.

Die Bildung des Kohlenwasserstoffs $C_{16}H_{12}$ aus Ruficoccin erklärt sich völlig analog dem Entstehen von Anthracen aus Alizarin aus folgender Gleichung :

$$\underset{\text{Ruficoccin.}}{C_{16}H_{10}O_6} - O_6 + H_2 = C_{16}H_{12}$$

Die Constitution des Farbstoffs und des Kohlenwasserstoffs ergiebt sich aus der oben erläuterten Ansicht über die Entstehungsweise des Ruficoccins :

$$2\left(C_6H_2\begin{cases}(OH)_2\\ CH_3\\ COOH\end{cases}\right) - 2\,H_2O = C_{14}H_2\begin{cases}(OH)_4\\ (CH_3)_2\\ O_2\end{cases}$$

$$C_{14}H_2\begin{cases}(OH)_4\\ (CH_3)_2\\ O_2\end{cases} + O = C_{14}H_2\begin{cases}(OH)_4\\ CH_2\\ \mid\\ CH_2\\ O_2\end{cases} + H_2O$$

Ruficoccin

$$C_{14}H_2\begin{cases}(OH)_4\\ CH_2\\ \mid\\ CH_2\\ O_2\end{cases} - O_6 + H_2 = C_{14}H_8\begin{cases}CH_2\\ \mid\\ CH_2\end{cases}$$

Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$.

Nebenproduct bei der Ruficoccindarstellung.

Wir haben oben S. 106 angegeben, daſs bei der Behandlung mit Schwefelsäure der gröſsere Theil des Carmins in ein schwarzes, in indifferenten Lösungsmitteln unlösliches Product übergeht. Wir haben dasselbe durch Lösen in Kalilauge, Filtriren und Fällen mit Säure gereinigt und analysirt.

I. 0,1996 Grm. Substanz bei 130 bis 140° getrocknet gaben 0,4605 CO_2 und 0,0726 H_2O.

II. 0,2558 Grm. Substanz gaben 0,5805 CO_2 und 0,0791 H_2O.

Die Substanz I. enthielt 1,92 pC. Asche, welche in Rechnung gebracht wurde, bei II. wurde die geringere Menge Asche nicht berücksichtigt.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{32}H_{20}O_{18}$
C	62,93	61,9	62,74
H	4,04	3,44	3,27.

Diese Zusammensetzung stimmt nahezu mit der Formel $C_{32}H_{20}O_{18}$, welche sich leicht mit der des Ruficoccins in Zusammenhang bringen lieſse. Wir legen dieser Formel jedoch keinen irgend gröſseren Werth bei, als daſs sie einen Zusammenhang beider Verbindungen andeutet; denn obwohl diese Substanz beim Erhitzen vollständig verkohlt und daher auch beim Glühen mit Zinkstaub kein Reductionsproduct liefert, so

ist es uns doch auf einem Umwege gelungen, aus ihr denselben Kohlenwasserstoff wie aus Ruficoccin darzustellen.

Ihre nahe Beziehung zu den übrigen Cochenillederivaten giebt sich auch dadurch zu erkennen, dafs sie mit starker Salpetersäure in Nitrococcussäure und Oxalsäure zerlegt wird.

Erhitzt man sie mit wässerigem Barythydrat 5 bis 6 Stunden auf 180°, so erhält man nach dem Versetzen des Rohrinhalts mit Salzsäure einen braunen Niederschlag, der in Alkohol, Aether und Benzol stark löslich ist. Er schmilzt auf dem Wasserbade zu einem braunen Harze, färbt wie Ruficoccin und löst sich eben so mit schön violettrother Farbe in Alkalien auf. Die Lacke sind denen des Cochenillefarbstoffs ähnlich. Seine Zusammensetzung wurde bei verschiedenen Darstellungen nicht ganz gleich gefunden, doch sind die Zahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff bedeutend höher als die des Ausgangsproducts *).

Von Interesse ist diese Substanz hauptsächlich deswegen, weil sie beim Erhitzen rothe Dämpfe und mit Zinkstaub einen Kohlenwasserstoff liefert, den wir nach qualitativer Untersuchung für identisch mit dem aus Ruficoccin halten (Schmelzpunkt 188°). Hieraus mufs man schliefsen, dafs unser Nebenproduct, durch dessen Spaltung die eben erwähnte Substanz entsteht, denselben Kohlenstoffkern wie Ruficoccin enthält.

In ganz ähnlicher Weise wie mit Barythydrat wird die Substanz beim Schmelzen mit Kali zersetzt, wir werden daher versuchen, auf diesem Wege den Kohlenwasserstoff in gröfserer Menge darzustellen.

---

*) Gefunden :

Erste Darstellung	a)	67,03 pC. C,	5,13 pC. H.
	b)	67,10 pC. C,	5,00 pC. H.
Zweite Darstellung	a)	65,02 pC. C,	4,89 pC. H.
	b)	64,82 pC. C,	4,87 pC. H.

Ruficarmin.

Da wir vermutheten, dafs eine Umwandlung des ursprünglichen Cochenillefarbstoffs zu Ruficoccin auch durch Wasser bei höherer Temperatur herbeigeführt werden könnte, so haben wir das Carminroth mit Wasser im verschlossenen Rohr auf 200° erhitzt. Zu dem Ende wurde carminsaures Blei mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die filtrirte Flüssigkeit längere Zeit am aufsteigenden Kühler gekocht. Die Schwefelsäure wurde alsdann durch längeres Kochen mit so viel kohlensaurem Blei fortgeschafft, dafs die zuletzt zugesetzten Antheile blau wurden. Das auf ein geringes Volumen eingedampfte dunkelrothe Filtrat, welches eine Lösung von Carminroth ist, wurde direct in den Röhren erhitzt. Nach mehrstündigem Erhitzen war der Röhreninhalt bis auf einen hellgelben Ton entfärbt, während sich gleichzeitig ein dunkler harzartiger Körper abgeschieden hatte. Dieser zeigte gegen Alkalien die Farbenreaction der Cochenillefarbstoffe, er unterschied sich aber sogleich vom Carminroth durch seine völlige Unlöslichkeit in Wasser, und vom Ruficoccin dadurch, dafs er in Alkohol sehr leicht (fast in jedem Verhältnifs) löslich war. Um ihn von kleinen Mengen verkohlter Substanz zu befreien, wurde er in Aether aufgenommen, filtrirt und das Lösungsmittel abdestillirt. Er hinterblieb in rothbraunen Krusten; diese wurden bei niederer Temperatur in Alkohol gelöst, und mit Wasser, dem etwas Salzsäure zugefügt war, allmälig versetzt. Die zuerst sich trübende Flüssigkeit schied nun langsam ein prachtvoll carminrothes Pulver ab.

Zur Darstellung eines schönen Präparats dieser Substanz gehört einige Uebung; trifft man die Verhältnisse nicht, so erhält man stets nur ein harziges Product, das aber bei erneuter Lösung in Alkohol und richtiger Fällung stets wieder als rothes Pulver erhalten werden kann.

So lange die Substanz feucht ist, läfst sie sich nicht auf dem Wasserbade erwärmen ohne harzartig zusammenzuschmelzen. Man mufs sie im Exsiccator völlig trocknen, alsdann behält sie noch bei 115° ihr unverändertes Aussehen bei. Sie hält, wie alle Farbstoffe der Cochenille, hartnäckig etwas Asche zurück, welche in Rechnung gebracht wurde.

I. 0,2549 Grm. Substanz über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,5960 CO_2 und 0,0919 H_2O.

II. 0,2249 Grm. Substanz über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,5218 CO_2 und 0,0820 H_2O.

III. 0,2148 Grm. Substanz bei 115° getrocknet gaben 0,4984 CO_2 und 0,0815 H_2O.

Gefunden			Berechnet für
I.	II.	III.	$C_{16}H_{12}O_6$
63,77	63,28	63,28	64,00
4,01	4,05	4,22	4,00.

Auch hier findet also eine Condensation des ursprünglichen Farbstoffs, ganz ähnlich wie durch die wasserentziehende Kraft der Schwefelsäure statt. Die Wasserstoffe der Methylgruppen bleiben, da kein Oxydationsmittel vorhanden ist, unversehrt. Dafs die Condensation möglicherweise in anderer Richtung verläuft wie bei der Bildung von Ruficoccin, dafür scheinen die von denen der ersteren so stark abweichenden Eigenschaften dieser Substanz, die wir deshalb Ruficarmin genannt haben, zu sprechen. Bei der Reduction mit Zinkstaub erhält man einen Kohlenwasserstoff, den wir aus Mangel an Material nicht untersuchen konnten.

Wir hofften das Ruficarmin synthetisch darstellen zu können, indem wir Orsellinsäure mit concentrirter Schwefelsäure erhitzten. Die Reaction würde sich, nach der Gleichung :

$$2\,C_6H_2\begin{cases}CH_3\\(OH)_2\\COOH\end{cases} - 2\,H_2O = C_{14}H_4\begin{cases}(CH_3)_2\\(OH)_4\\O_2\end{cases}$$

verlaufend, der Entstehung der übrigen hier schon mehrfach erwähnten Rufisäuren anschliefsen. Der Versuch zeigte jedoch, dafs concentrirte Schwefelsäure schon bei gelindem

Erwärmen Orsellinsäure unter Kohlensäureentwickelung zersetzt. Eine die concentrirte Schwefelsäure violett färbende Substanz bildet sich dabei nicht.

Es verdient erwähnt zu werden, dafs wenn man die durch Zersetzen des Cochenilleblei's mit Schwefelsäure erhaltene Carminsäurelösung mit wenig verdünnter Schwefelsäure erwärmt, nicht kocht, so dafs die Zersetzung des Glycosids unvollständig ist, man bei dem Erhitzen mit Wasser auf 200° kein Harz, sondern lange dunkle Krystallnadeln erhält. Diese haben wir bisher nicht weiter untersucht.

Coccinin von Hlasiwetz und Grabowsky. Mit dem Namen Coccinin haben diese beiden Chemiker eine Substanz bezeichnet, welche durch Schmelzen von Carminroth oder Carminsäure mit Kali entsteht. Der von uns dem Einwirkungsproduct der Schwefelsäure auf Carminsäure gegebene Name Ruficoccin sollte die nahen Beziehungen andeuten, welche höchst wahrscheinlich zwischen diesen beiden Verbindungen bestehen. Man braucht nur einen Blick auf die von Hlasiwetz und Grabowski für das Coccinin und von uns für das Ruficoccin erhaltenen Zahlen zu werfen, um sich dieses Zusammenhanges bewufst zu werden,

	Ruficoccin gefunden L. u. D.						Coccinin gefunden H. u. G.			
C	64,10	63,58	63,78	63,93	64,47	C	64,8	64,3	64,5	65,0
H	4,51	4,05	3,66	3,76	3,67	H	4,8	4,3	4,3	4,7

der um so schärfer hervortritt, wenn man berücksichtigt, dafs das Carminroth nur 51,6 pC., die Carminsäure 54 pC. C giebt. Das Coccinin erscheint als ein Ruficoccin, zu welchem sich Wasserstoff hinzuaddirt hat. Seit der Auffindung des Ruficarmins ist es übrigens eben so leicht möglich, dafs dieser Zusammenhang zwischen Ruficarmin und Coccinin stattfindet.

Hlasiwetz und Grabowski möchten das Coccinin „seinem Verhalten nach mit Körpern von der Natur des Chinons oder schwacher Säuren mit hohem Sauerstoffgehalt

nach Art der Gallussäure und ähnlicher vergleichen.“ In der That zeigt diese Substanz alle die Reactionen, welche wir an den Hydrochinonen der Farbstoffe zu sehen gewohnt sind: die gelbe alkalische Lösung wird an der Luft grün, dann violett, endlich prächtig purpurroth; die farblose alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid roth, die gelbe Lösung in concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen indigblau u. s. w. Es ist uns jedoch nicht gelungen, aus dem Ruficoccin oder Ruficarmin durch Reduction mit Natriumamalgam oder durch Schmelzen mit Kali Coccinin zu erhalten. Die bei der Reduction dieser Verbindungen erhaltene farblose alkalische Lösung geht, ohne den Uebergang durch Grün und Violett zu zeigen, an der Luft sogleich in Purpurroth über, überhaupt verwandelt sie sich viel schneller in den Farbstoff zurück, als Coccinin. Es erscheint hiernach, sowie nach den physikalischen Eigenschaften des Coccinins (Krystallisation, Löslichkeit) wahrscheinlicher, dafs dasselbe den Farbstoff vorstellt, ehe er sich zum Anthracenderivat verdichtet. Man kann, von einem Derivat der Methylprotocatechusäure *) ausgehend, den Uebergang durch Coccinin zu Ruficarmin und Ruficoccin ungefähr in folgender Weise veranschaulichen:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C_6H_2 = (OH)_2 \\ | \\ COH \\ \hline COH \\ | \\ C_6H_2 = (OH)_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C_6H_2 = (OH)_2 \\ | \\ C(OH) \\ \| \\ C(OH) \\ | \\ C_6H_2 = (OH)_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C_6H = (OH)_2 \\ | \diagdown \\ | \;\; C-OH \\ | \;\;\; \| \\ | \;\; C-OH \\ | \diagup \\ C_6H = (OH)_2 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

2 Mol. hypothet. Aldehyd d. Methylprotocatechusäure. — Coccinin **), $C_{16}H_{16}O_6$. — Hydrochinon des Ruficarmins, $C_{16}H_{14}O_6$.

---

*) Warum wir von dieser Säure statt der Cresotinsäure ausgehen dürfen, ist oben S. 111 erklärt worden.

**) Diese Formel stimmt mit den von Hlasiwetz und Grabowski gefundenen Werthen nicht vollkommen überein, es ist jedoch

```
                            H                        H
                            C                        C
                           / \                      / \
CH3                    OHC     COH              OHC     COH
|                        ‖      |                 ‖      |
C6H = (OH)2              C      C                 C      C
|\                      / \    / \               / \    / \
| C—O              CH3    C       C—O        H2C    C      C—O
|  ‖ |       =            |       ‖  |         |    |      ‖  |
| C—O              CH3    C       C—O        H2C    C      C—O
|/                      \ /    \ /               \ /    \ /
C6H = (OH)2              C      C                 C      C
|                        ‖      |                 ‖      |
CH3                    OHC     COH              OHC     COH
                           \ /                      \ /
                            C                        C
                            H                        H
```

Ruficarmin, $C_{16}H_{12}O_6$ Ruficoccin *), $C_{16}H_{10}O_6$.

Obwohl wir hoffen, dafs spätere Untersuchungen über die Natur der Carminsäure und des Carminroths aus der vorstehenden Arbeit einigen Nutzen ziehen werden, haben wir uns jeder Speculation über diese Verbindungen bisher enthalten. Es erscheint uns aber nützlich, schliefslich hervorzuheben, dafs mit der Erkenntnifs der Nitrococcussäure als Trinitrocresotinsäure die Cochenillefarbstoffe in gewisse Beziehungen zu den farbstoffgebenden Bestandtheilen der Orseilleflechten treten. Es ist ferner nicht unmöglich, dafs der Cochenillefarbstoff eine Aneinanderlagerung von Orcin und einem aldehyd- oder säureartigen Körper ist, und dafs er vielleicht in der Art, wie die von Baeyer **) vor einiger Zeit dargestellten Farbstoffe, aus den Componenten wird dargestellt werden können. Doch ist es uns nicht gelungen, bei einer zu diesem Zweck in gröfserem Mafsstabe ausgeführten Nitrococcussäuredarstellung, Oxalsäure ausgenommen, das gleichzeitige Entstehen einer anderen Säure zu entdecken, welche als eine dieser Componenten betrachtet werden dürfte ***).

Berlin. Organisches Laboratorium der Gewerbeacademie.

---

wahrscheinlich, dafs diese wegen der leichten Oxydirbarkeit der Substanz im H-Gehalt zu niedrig und im C zu hoch ausfielen. Wir legen obiger Formel übrigens keinen gröfseren Werth bei, als dafs sie die Beziehungen veranschaulicht, welche unserer Meinung nach zwischen den oben angedeuteten Gruppen stattfinden.

*) Die *Stellungen* der CH_2- und OH-Gruppen sind, da über dieselben bisher nichts bekannt, willkürlich angenommen.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1871, 658.

***) Bei der Darstellung der Nitrococcussäure aus Cochenillecarmin erhielten wir kleine Mengen eines Fettes, das wahrscheinlich von einer Verunreinigung des Carmins herstammt.

Untersuchungen über Isomerie in der Benzoëreihe.

(Eingelaufen den 21. März 1872.)

Vierzehnte Abhandlung.

Ueber Zimmtsäure und Metanitrobenzoësäure;

von *F. Beilstein* und *A. Kuhlberg.*

Während die *Para-* und *Ortho*derivate der Benzoëkörper in ihren parallelen Gliedern sämmtlich bekannt sind, zeigt die Reihe der *Meta*derivate noch einige auffallende Lücken. So fehlt noch die dritte isomere (Meta-) Nitrobenzoësäure und zahlreiche Versuche zur Darstellung dieses und anderer Metakörper blieben erfolglos. Die ausgezeichnete Arbeit von Hübner und Petermann *) war überhaupt der erste Schritt zur directen Synthese der Metakörper aus Benzoësäure. In einer früheren Abhandlung **) haben wir eine Reihe von Metakörpern bekannt gemacht, doch fehlte für die volle Erkenntnifs ihrer Constitution der directe Beweis. Während nämlich Para- oder Orthonitrotoluol u. s. w. durch Oxydationsmittel leicht in die zugehörende p- oder o-Nitrobenzoësäure u. s. w. übergeführt werden können, gelingt eine solche Umwandlung bei den als Metanitrotoluol u. s. w. bezeichneten Körpern nicht. Weder ist es uns gelungen diese Körper in Salicylsäurederivate überzuführen, noch konnten aus letzteren erstere erhalten werden. Wir haben die dritte Modification des Nitrotoluols eben Metanitrotoluol genannt, weil sie weder

*) Diese Annalen **149**, 129.

) Daselbst **155, 1.

mit dem Para- noch Orthonitrotoluol identisch war. Es mufste begreiflicherweise unser eifrigstes Bestreben sein, die angenommene Constitution durch directe Synthesen zu bekräftigen. Folgende Betrachtungen führten uns endlich zur glücklichen Lösung des Problems.

Dafs sich die Metaderivate des Toluols nicht oxydiren lassen, rührt offenbar von den an jener Stelle stehenden Haloïden, Nitrogruppe u. s. w. her. Es war daher vorauszusehen, dafs durch eine entsprechende Verlängerung der Seitenkette jener Einflufs der negativen Elemente und Gruppen aufgehoben werden würde. Aus den umfassenden Untersuchungen Fittig's wissen wir bereits, dafs beim Oxydiren mit Chromsäurelösung alle Kohlenstoffatome der Seitenkette bis auf eines verschwinden. Einen hierher gehörigen Körper haben wir vor Kurzem *) beschrieben, es ist das *β-Nitroäthylbenzol* $C_8H_9(NO_2)$. Statt uns aber dieses immerhin nur mühsam darzustellenden Körpers zu bedienen, glaubten wir in der *Zimmtsäure* ein handlicheres Material vor uns zu haben. Bis jetzt kannte man *nur ein* Nitroderivat der Zimmtsäure, die von Mitscherlich **) dargestellte *Nitrozimmtsäure*, die inzwischen als ein *Para*körper erkannt worden ist ***). Waren unsere Voraussetzungen richtig, so mufste die Zimmtsäure *zwei* Nitroderivate liefern, von denen das zweite der *Meta*reihe angehört. Die Zimmtsäure würde sich dann gegen rauchende Salpetersäure verhalten wie Toluol oder Aethylbenzol. Diese Anschauungen erhielten eine weitere Stütze durch die inzwischen erfolgten Publicationen Radziszewsky's †). Dieser Che-

*) Diese Annalen **156**, 208.

) Daselbst **40, 301.

***) Barth, daselbst **152**, 99 und Baeyer u. Emmerling, Zeitschrift f. Chemie 1870, 214.

†) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1869, 209 und 1870, 648.

miker zeigte, dafs die α-Toluylsäure sich gegen Chlor und Salpetersäure wie Toluol verhält. Es gelang ihm *zwei* Nitro-α-Toluylsäuren darzustellen, die sich *beide* durch Chromsäurelösung oxydiren liefsen und von denen die eine *Paranitrobenzoësäure*, die andere aber *Orthonitrobenzoësäure* lieferte. Das Letztere ist ein Irrthum. Wir werden im Folgenden zeigen, dafs sich unsere Vermuthungen auf's Vollkommenste bestätigt haben. Wir haben in der That eine zweite Nitrozimmtsäure erhalten und diese gehört wirklich der *Meta*reihe an. Sie liefs sich mit Leichtigkeit in die noch fehlende dritte Modification der Nitrobenzoësäure umwandeln.

I. *Darstellung der Zimmtsäure.*

Da wir im Laufe unserer Untersuchungen eine gröfsere Menge flüssigen Storax verarbeitet haben, so sei es gestattet über das dabei befolgte Verfahren einige Andeutungen zu machen. Man unterwirft zunächst den Storax in bekannter Weise der Destillation mit Wasser, unter Zusatz von Soda. Diese und die nachfolgenden Auskochungen nimmt man am Zweckmäfsigsten in gufseisernen Retorten vor, wie sie zur Darstellung des Ammoniaks benutzt werden. Man erhält das Styrol und die freie Zimmtsäure des Storaxes. Die aus der Sodalösung gefällte Säure ist erheblich reiner als die später aus der Natronlauge gewonnene und wird daher zweckmäfsig für sich behandelt. Der von der Sodalösung befreite Harzrückstand wird nun mit je 2 Litern Natronlauge (von 24° B.) auf je 3 Pfund Storax übergossen, nöthigenfalls noch Wasser hinzugegeben und die Destillation drei bis fünf Tage lang fortgesetzt, so lange als noch erhebliche Mengen Styron übergehen. Das überdestillirte Wasser wird stets in die Retorte zurückgegossen oder erneuert. Man giefst hierauf die schwarz gefärbte Lauge ab und kocht den Rückstand wiederholt mit Wasser aus. Das zimmtsaure Natron ist nämlich in

der concentrirten Lauge wenig löslich und scheidet sich gröfstentheils ab. Die wässerigen Lösungen der Zimmtsäure werden durch Abdampfen concentrirt und mit roher Salzsäure gefällt. Durch die obigen Operationen pflegt ein guter Storax selten völlig erschöpft zu sein. Man kann den Harzrückstand von Neuem der Destillation mit einer geringeren Menge Natronlauge während mehrerer Tage unterwerfen und gewinnt dann eine neue Quantität Zimmtsäure, diefsmal von erheblich hellerer Färbung.

Die gefällte Zimmtsäure ist stark mit Harz verunreinigt und kann unter Umständen *Benzoësäure* *) enthalten. Zur Reinigung derselben sind verschiedene Methoden vorgeschlagen. Am Einfachsten und Bequemsten gelangt man auf folgendem Wege zum Ziele. Die auf der Filterpumpe gesammelte Säure wird etwas gewaschen und dann in Schalen gebracht, wo man sie mit nicht zu viel Wasser übergiefst und Stücke von festem kohlensaurem Ammoniak hinzufügt. Man kann auch Sodakrystalle anwenden, nur gebrauche man die Vorsicht, Anfangs keinen Ueberschufs an letzteren zu nehmen. So wie nämlich Soda im Uerschufs vorhanden ist, erhält man eine stark gefärbte Lösung. Die letzten Antheile der im Harze enthaltenen Zimmtsäure gewinnt man durch Auskochen mit schwacher Sodalösung, Concentriren der Lösung durch Abdampfen und Fällen mit Salzsäure.

Die gefällte Säure wird nach dem Filtriren, Waschen und Trocknen zerschlagen und aus einer Retorte destillirt. Die Retorte darf, des starken Schäumens wegen, nur zur Hälfte von der geschmolzenen Säure angefüllt sein. Man verbindet sie mit einem Vorstofse und braucht dann nicht weiter für Kühlung zu sorgen. Beim Destilliren, namentlich gegen Ende, sind wesentlich die Retortenwände zu erhitzen, da die

---

*) Jahresbericht für Chemie u. s. w. für 1860, 308.

Masse sonst leicht übersteigt. Die letzten Antheile der übergehenden Säure sind durch die Zersetzungsproducte des Harzes stark gefärbt und flüssig von übergehenden Oelen. Man fängt sie gesondert auf und entzieht ihnen die Zimmtsäure durch Schütteln mit Ammoniak.

Die Hauptmenge der überdestillirten Zimmtsäure ist nur durch geringe Mengen Oel verunreinigt, von dem man sie durch Pressen zwischen Fliefspapier befreit. Sie ist dann hinlänglich rein für die meisten Anwendungen. Um sie von absoluter Reinheit zu haben braucht man sie nur noch aus Wasser umzukrystallisiren.

Das obige Verfahren schliefst sich dem von E. Kopp *) empfohlenen an. Da der Siedepunkt der Zimmtsäure 50° höher liegt als derjenige der Benzoësäure, so hat man in der Destillation ein sehr einfaches Mittel, ein Gemenge beider Säuren zu trennen. Die Angabe Howard's **), Zimmtsäure zersetze sich beim Destilliren gröfstentheils, können wir durchaus nicht bestätigen. Schon Erdmann und Marchand ***) empfehlen die Destillation der Zimmtsäure behufs ihrer Reinigung.

II. *Nitrozimmtsäure.*

Die *Nitrozimmtsäure* wurde zuerst von Mitscherlich dargestellt und ist später von E. Kopp †) und Chiozza ††) untersucht worden. In diesen Abhandlungen ist stets nur von einer Säure die Rede, ebenso in einer neueren Notiz über diesen Körper von Baeyer. Nach dem Vorgange Mitscherlich's benutzte

---

*) Jahresbericht für Chemie u. s. w. für 1849, 451.

**) Daselbst für 1860, 303.

***) Gmelin's Handbuch, VI, 626.

†) Gmelin's Handbuch VI, 654 und Jahresbericht für Chemie u. s. w. für 1861, 418.

††) Diese Annalen 86, 260.

man zur Darstellung derselben eine von salpetrigen Dämpfen befreite rauchende Salpetersäure, um die Bildung von Oxydationsproducten der Zimmtsäure, wie Benzoë- und Nitrobenzoësäure möglichst zu vermeiden. Durch Behandeln mit Alkohol sollten dann letztere aus der rohen Nitrozimmtsäure entfernt werden. Wir überzeugten uns sehr bald, dafs es vollkommen überflüssig ist, die rothe rauchende Salpetersäure durch einen trockenen Luftstrom zu entfärben. Wendet man nur eine möglichst concentrirte Säure an, so bilden sich höchstens Spuren von Oxydationsproducten. Was die früheren Beobachter für Benzoësäure und Nitrobenzoësäure gehalten haben, besteht fast nur aus der zweiten Modification der Nitrozimmtsäure, die wir als *Meta*säure bezeichnen, zum Unterschied von der bisher bekannten *Para*säure.

Zur *Darstellung der beiden Nitrozimmtsäuren* trägt man in höchst concentrirte Salpetersäure (48° B.), die sich in einem mit Schnee gut gekühlten Gefäfse befindet, die Zimmtsäure in kleinen Antheilen ein. Sobald keine Einwirkung mehr wahrzunehmen ist, was eintritt, wenn man auf etwa 5 Theile rauchender Salpetersäure 1 Theil Zimmtsäure verbraucht hat, giefst man das Gemisch in Schnee. Hierdurch tritt eine bedeutende Kälteerzeugung ein, wodurch die Bildung von salpetrigen Dämpfen und jegliche Oxydation vermieden wird. Zugleich werden beide Nitrozimmtsäuren besser ausgefällt. Dampft man die saure Mutterlauge auf dem Wasserbade ein, so bleibt ein Rückstand, der nur aus Nitrobenzoësäure besteht. Die gefällten Säuren werden nach dem Waschen und Trocknen so lange mit neuen, nicht zu grofsen Mengen Alkohol ausgekocht, bis der Rückstand bei 265° schmilzt. Derselbe besteht dann aus reiner *Paranitrozimmtsäure*. Aus den alkoholischen Filtraten gewinnt man, wie später angegeben, die *Meta*säure.

1) *Paranitrozimmtsäure* unterscheidet sich durch ihre äufserst geringe Löslichkeit in Alkohol nicht nur von der isomeren Form, sondern namentlich auch von Benzoë-, Nitrobenzoë- und Zimmtsäure. Nach Mitscherlich bedarf 1 Theil dieser Säure bei 20° 327 Theile Alkohol zur Lösung, während Nitrobenzoësäure in weniger als einem gleichen Theile Alkohol löslich ist. Dieser Umstand erklärt es, warum frühere Forscher diese Säure wohl ziemlich rein unter Händen hatten. Wenigstens können wir die meisten der früheren Angaben bestätigen.

p-Nitrozimmtsäure krystallisirt aus siedendem Alkohol in kleinen feinen Krystallnadeln. Sie ist selbst in kochendem Alkohol viel schwerer löslich als die gewöhnlichen Nitrosäuren. In siedendem Wasser oder Aether ist sie noch weniger löslich. In Schwefelkohlenstoff oder Petroleumäther ist sie unlöslich. Sie schmilzt bei 265° (gegen 270° Mitscherlich).

Das *Baryumsalz* $[C_9H_6(NO_2)O_2]_2Ba + 3H_2O$ krystallisirt in mikroscopischen gelblich gefärbten Nadeln. Das letzte halbe Molecul Wasser entweicht erst in höherer Temperatur.

0,831 Grm. verloren über Schwefelsäure 0,059 und dann bei 155° noch 0,0135 H_2O und gaben 0,335 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
$2^1/_2 H_2O$	7,8	7,1
$^1/_2 H_2O$	1,6	1,6
Ba	26,3	26,0.

E. Kopp giebt denselben Wassergehalt an. Dieses Salz sowie die anderen und auch die freie Säure färben sich am Licht.

Das *Kalksalz* $[C_9H_6(NO_2)O_2]_2Ca + 2H_2O$ krystallisirt aus Wasser in glänzenden flachen kurzen Krystallnadeln. Nach dem Trocknen löst es sich sehr schwer in siedendem Wasser.

0,894 Grm. verloren über Schwefelsäure und dann bei 150° 0,064 H_2O und gaben 0,111 CaO.

	Berechnet	Gefunden
$2H_2O$	7,8	7,2
Ca	9,4	9,5.

Nach E. Kopp soll das Salz $3H_2O$ enthalten.

Der *Methyläther*, durch Sättigen einer Lösung der p-Nitrozimmtsäure mit Salzsäuregas bereitet, krystallisirt in Nadeln. Nach E. Kopp schmilzt er bei 161°.

Der *Aethyläther* $C_9H_6(NO_2)O_2.C_2H_5$, in gleicher Weise bereitet, krystallisirt aus siedendem Alkohol in sehr feinen, dünnen, schwach gelblich gefärbten Nadeln. Der Schmelzpunkt wurde bei 138°,5 gefunden (136°, Mitscherlich). In kaltem Alkohol ist der Aether fast unlöslich.

0,2695 Grm. gaben 0,594 CO_2 und 0,140 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	59,7	60,1
H	5,0	5,6.

Um die Natur unserer Säure zu ermitteln, wurde der Aethyläther der p-Nitrozimmtsäure mit einem Gemisch von $K_2Cr_2O_7$ und Schwefelsäure, die mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt war, oxydirt. Wir erhielten eine Säure, die in bekannter Weise abgeschieden und aus Wasser umkrystallisirt alle Eigenschaften der *Paranitrobenzoësäure* besafs. Ihr Schmelzpunkt lag bei 234°.

0,278 Grm. gaben 0,519 CO_2 und 0,0845 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	50,7	50,9
H	3,0	3,3.

Das daraus bereitete *Kalksalz* entsprach der Formel $[C_7H_4(NO_2)O_2]_2Ca + 9H_2O$ und besafs alle Eigenschaften des bekannten *p-nitrobenzoësauren Kalks*. Es verlor das meiste Krystallwasser über Schwefelsäure, das letzte Molecul entwich erst bei 160°.

1,001 Grm. verloren über Schwefelsäure 0,278 H_2O und dann bei 160° noch 0,016 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
$8 H_2O$	27,0	27,8
$9 H_2O$	30,3	29,4.

2) *Metanitrozimmtsäure.* — Bei der geringen Löslichkeit der Paranitrozimmtsäure in Alkohol bietet die Reindarstellung derselben keine Schwierigkeiten. Mühsamer ist es aber, die Metasäure von jeder Beimengung der Parasäure frei zu erhalten. Obgleich nämlich die Säure in Alkohol löslicher ist, als die Parasäure, so ist der Unterschied doch nicht grofs genug, um darauf eine Trennungsmethode zu begründen. Auch die Salze bieten wenig Anhaltspunkte zur Trennung. Am besten benutzt man die Aethyläther. Der Aethyläther der Metasäure ist nämlich in kaltem Alkohol sehr leicht löslich, derjenige der Parasäure aber fast unlöslich.

Der in Alkohol leichter lösliche Antheil der rohen Nitrozimmtsäure wird mit starkem Alkohol übergossen, Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet und das Gemenge einige Stunden lang digerirt. Man fällt dann mit Wasser, filtrirt und wäscht die gefällten Aether zunächst mit schwach ammoniakalischem Wasser, um die unverbundene Säure zu entziehen, und dann mit reinem Wasser, trocknet bei gewöhnlicher Temperatur und krystallisirt aus möglichst wenig siedendem Alkohol um. Beim Erkalten scheidet sich die Hauptmenge des Paraäthers ab. Man filtrirt, verdunstet den Alkohol im Wasserbade und nimmt den flüssigen Rückstand in kaltem Aether auf. Die ätherische, vom Ungelösten abfiltrirte Lösung wird verdunstet, wobei der m-Nitrozimmtsäureäthyläther als ein allmälig erstarrendes Oel zurückbleibt. Man krystallisirt ihn endlich noch aus *kaltem* Alkohol um und zerlegt ihn dann durch Kochen mit der theoretischen Menge in Alkohol gelösten Aetzkali's. Die wie bekannt abgeschiedene Säure wird zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt.

1. 0,264 Grm. gaben 0,540 CO_2 und 0,093 H_2O.
2. 0,2475 Grm. gaben 0,505 CO_2 und 0,081 H_2O.

	Berechnet		Gefunden 1.	Gefunden 2.
C_9	108	55,9	55,7	55,6
H_7	7	3,6	3,9	3,6
NO_4	78	40,5	—	—
	193	100,0		

Die *m-Nitrozimmtsäure*, $C_9H_7(NO_2)O_2$, ist in kaltem Alkohol schwer löslich, leichter in siedendem. Sie schmilzt bei 232° und läfst sich zwischen Uhrgläsern nur zum Theil unzersetzt subliniren. In Wasser ist sie unlöslich.

Das *Barytsalz*, $[C_9H_6(NO_2)O_2]_2Ba + 4H_2O$, wurde in hellgelben mikroscopischen Krystallnadeln erhalten. Es ist in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich. Das Krystallwasser entweicht fast ganz schon über Schwefelsäure.

1. 0,6815 Grm. verloren über Schwefelsäure 0,076 H_2O und dann bei 150° noch 0,0065 H_2O.
2. 0,679 Grm. gaben 0,082 H_2O.
3. 0,9435 Grm. gaben 0,118 H_2O und 0,366 $BaSO_4$.
4. 0,787 Grm. bei 150° getrocknet gaben 0,2052 $BaSO_4$.

	Berechnet		Gefunden 1.	2.	3.	4.
$[C_9H_6(NO_2)O_2]_2$	384	—	—	—	—	—
Ba	137	26,2	—	—	26,0	26,0
	521					
$4H_2O$	72	12,1	12,1	12,1	12,5	—
	593					

Das *Kalksalz*, $[C_9H_6(NO_2)O_2]_2Ca + 2H_2O$, krystallisirt in hellgelben Nadeln und ist in kochendem Wasser ziemlich schwer löslich, obgleich immerhin leichter als das Barytsalz. Das Krystallwasser entweicht erst in höherer Temperatur.

0,7625 Grm. gaben 0,056 H_2O und 0,0915 CaO.

	Berechnet		Gefunden
$[C_9H_6(NO_2)O_2]_2$	384	—	—
Ca	40	9,3	9,2
	424		
$2H_2O$	36	7,8	7,3
	460.		

Das *Bleisalz* ist in siedendem Wasser und Alkohol sehr schwer löslich. Aus letzterem krystallisirt es in mikroscopischen, sternförmig vereinigten Nadeln.

Der *Aethyläther*,* $C_9H_6(C_2H_5)(NO_2)O_2$, scheidet sich beim Verdampfen seiner alkoholischen Lösung ölig aus. Das Oel erstarrt allmälig zu feinen langen Nadeln. Beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung krystallisirt er in langen dünnen Nadeln.

Er schmilzt bei 42°. In warmem Aether, Alkohol, Benzol oder Schwefelkohlenstoff löst er sich sehr leicht und auch in kaltem Aether oder Alkohol ist er leicht löslich.

0,276 Grm. gaben 0,600 CO_2 und 0,1275 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_{11}	132	59,7	59,3
H_{11}	11	5,0	5,1
NO_4	78	—	—
	221.		

Den *Methyläther*, $C_9H_6(NO_2)(CH_3)O_2$, erhält man durch Sättigen der Lösung der Säure in Holzgeist mit Salzsäure. Den mit Wasser gefällten und mit ammoniakalischem Wasser gewaschenen Aether behandelt man nach dem Trocknen mit Aether in der Kälte und krystallisirt ihn dann aus Wasser um.

0,2285 Grm. gaben 0,487 CO_2 und 0,1005 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	58,0	58,0
H_9	9	4,3	4,8
NO_4	78	—	—
	207.		

Aus Wasser krystallisirt der Aether in weifsen kleinen Nadeln, die bei 72 bis 73° schmelzen, also erheblich höher als der Aethyläther. In siedendem Wasser löst er sich schwer, sehr leicht in kochendem Alkohol, weniger in kaltem. Beim Erkalten der Lösungen krystallisirt er. Die heifs gesättigte wässerige Lösung trübt sich dabei zunächst milchig, durch Ausscheidung von geschmolzenen Tropfen des Aethers.

III. *Nitrohydrozimmtsäuren.*

Nach Glaser und Buchanan *) erhält man durch Nitriren der Hydrozimmtsäure eine Nitrosäure, die beim Erhitzen weich wird und vollständig bei 153° schmilzt und deren Salze im Allgemeinen leicht löslich und schwer krystallisirbar sind. Diese Angaben können wir bestätigen, sie beziehen sich aber auf eine unreine Säure. Während z. B. die rohe Säure nur ein syrupförmiges Barytsalz giebt, liefert die reine Säure ein krystallisirtes Salz.

Hydrozimmtsäure löst sich in gut gekühlter rauchender Salpetersäure von 48 bis 49° B. ohne Gasentwickelung auf. Man giefst die saure Flüssigkeit in Schnee und kocht die gefällte Säure zunächst mit wenig Wasser aus und krystallisirt den Rückstand aus siedendem Wasser um, bis die ausgeschiedene Säure bei 163 bis 164° schmilzt. Ganz ähnlich sind Glaser und Buchanan verfahren, und ist zu verwundern, dafs sie kein reines Product isolirt haben, da die Abscheidung desselben leicht gelingt.

Paranitrohydrozimmtsäure, $C_9H_9(NO_2)O_2$, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in kochendem sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in kleinen stark glänzenden flachen Nadeln. In siedendem Alkohol löst sie sich leicht, weniger in kaltem und krystallisirt daraus beim Erkalten in sehr feinen Nadeln.

*) Zeitschrift für Chemie 1869, 193.

In kochendem Aether löst sie sich ziemlich leicht, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff und fast gar nicht in Petroleumäther. Schmelzpunkt 163 bis 164°.

0,388 Grm. gaben 0,785 CO_2 und 0,168 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	55,3	55,2
H_9	9	4,6	4,8
NO_4	78	40,1	—
	195	100,0.	

Das *Barytsalz*, $[C_9H_8(NO_2)O_2]_2Ba + 2H_2O$, krystallisirt in sehr kleinen feinen Nadeln. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

0,8345 Grm. gaben 0,055 H_2O und 0,346 $BaSO_4$.

	Berechnet		Gefunden
$2[C_9H_8(NO_2)O_2]$	388	—	—
Ba	137	26,1	26,0
	525		
$2H_2O$	36	6,4	6,6
	561.		

Das *Kalksalz*, $[C_9H_8(NO_2)O_2]_2Ca + 2H_2O$, bildet mikroscopische Krystallnadeln.

0,7695 Grm. gaben 0,0535 H_2O und 0,095 CaO.

	Berechnet		Gefunden
$2[C_9H_8(NO_2)O_2]$	388	—	—
Ca	40	9,3	9,4
	428		
$2H_2O$	36	7,7	6,9
	464.		

Der *Aethyläther*, $C_9H_8(NO_2)(C_2H_5)O_2$, durch Sättigen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure dargestellt und passend gereinigt, ist in siedendem Alkohol sehr leicht löslich und auch in kaltem ziemlich leicht. Er krystallisirt daraus in sehr kleinen kurzen flachen farblosen Krystallen. Schmelzpunkt 33 bis 34°.

0,346 Grm. gaben 0,750 CO_2 und 0,183 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_{11}	132	59,1	59,1
H_{13}	13	5,8	5,8
NO_4	78	35,1	—
	223	100,0.	

Ein Gemisch von Kaliumbichromat und Schwefelsäure, die mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt ist, wirkt auf diesen Aether beim Erwärmen sehr heftig ein. Es entsteht hierbei, wie schon Glaser und Buchanan fanden, *Paranitrobenzoësäure*. Dieselbe wurde an der Löslichkeit, Krystallform und Schmelzpunkt, sowie an den Eigenschaften und dem Wassergehalt ihres Kalksalzes erkannt.

Die Mutterlauge von der Darstellung der p-Nitrohydrozimmtsäure enthält eine isomere Modification dieser Säure, verunreinigt durch eine stickstoffreichere Säure, wahrscheinlich *Dinitrohydrozimmtsäure*. Wir haben auf die Reindarstellung derselben einstweilen keine Zeit verwendet, da für den vorliegenden Zweck die Metanitrozimmtsäure ein ausreichendes Material abgab.

IV. *Metanitrobenzoësäure.*

Die *Metanitrozimmtsäure* wird von einer Chromsäurelösung sehr heftig oxydirt. Man darf nicht zu grofse Mengen auf einmal in Arbeit nehmen und mufs in sehr geräumigen Kolben operiren. Zur Darstellung der m-Nitrobenzoësäure ist es nicht nöthig, eine reine m-Nitrozimmtsäure anzuwenden. Erstere ist durch ihre Löslichkeit so sehr von der isomeren Paranitrobenzoësäure unterschieden, dafs eine Trennung beider keine Schwierigkeiten macht. Man wendet daher ohne Weiteres die in Alkohol löslicheren Antheile der rohen Nitrozimmtsäure an. 10 Theile der letzteren werden mit 44 Theilen $K_2Cr_2O_7$ und 55 Theilen H_2SO_4, die mit dem doppelten Volumen

Wasser verdünnt ist, erst vorsichtig erwärmt und dann 1 bis 2 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten filtrirt man die p-Nitrobenzoësäure ab und schüttelt das Filtrat mit Aether aus. Der Aether hinterläfst nach dem Verdunsten die Hauptmenge der m-Nitrobenzoësäure. So dargestellt ist sie noch durch etwas Chromoxyd grün gefärbt. Man löst sie daher in kochender Sodalösung und schüttelt die filtrirte Lösung mit Aether aus. Die durch Verdunsten des Aethers gewonnene Säure wird endlich aus Wasser einige Male umkrystallisirt, oder man bindet sie an Blei und zerlegt das abgeschiedene krystallisirte Bleisalz.

Die ursprünglich abfiltrirte chromhaltige p-Nitrobenzoësäure enthält noch etwas Metasäure beigemengt. Man kocht sie mit Sodalösung, filtrirt, fällt die nicht zu concentrirte Lösung mit Schwefelsäure und schüttelt das Filtrat von der reinen p-Nitrobenzoësäure mit Aether aus. Die Ausbeute ist im Ganzen nicht sehr befriedigend.

0,237 Grm. gaben 0,4385 CO_2 und 0,062 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	50,3	50,4
H_5	5	2,9	2,9
NO_4	78	46,8	—
	167	100,0	

Metanitrobenzoësäure unterscheidet sich von ihren Isomeren durch ihre bedeutendere Löslichkeit in Wasser. Sie krystallisirt aus der wässerigen Lösung in kleinen weifsen Nadeln. 100 Theile H_2O lösen bei 16,5° 0,611 Theile Säure. In siedendem Wasser ist sie viel leichter löslich. In kaltem Alkohol oder Aether ist sie sehr leicht löslich. Sie schmilzt bei 141°, d. h. fast genau bei derselben Temperatur wie Orthonitrobenzoësäure. Zur besseren Vergleichung mit letzterer wurden wässerige Lösungen beider Säuren dargestellt und

gewogene Mengen beider Lösungen im Wasserbade verdunstet und der Rückstand bei 110° getrocknet.

1. 22,716 Grm. einer bei 16,5° gesättigten Lösung von m-Nitrobenzoësäure gaben 0,138 Rückstand.

2. 20,6775 Grm. einer Lösung von o-Nitrobenzoësäure bei 16,5° gaben 0,0485 Rückstand.

	Metanitrobenzoësäure	Orthonitrobenzoësäure
1000 Theile H_2O lösen bei 16,5°	6,11 Theile	2,35 Theile.

Die Metasäure ist also fast dreimal löslicher in Wasser, als die Orthosäure.

Das *Barytsalz*, $[C_7H_4(NO_2)O_2]_2Ba + 3H_2O$, wurde beim Verdunsten einer wässerigen Lösung an der Luft in strahlenförmigen Krystallgruppen erhalten. Das Krystallwasser entweicht fast sämmtlich beim Stehen über Schwefelsäure. Es ist in Wasser leicht löslich und unterscheidet sich dadurch wesentlich vom Barytsalz der isomeren o-Nitrobenzoësäure. Seine concentrirte wässerige Lösung wird durch Mineralsäuren gefällt, während das Barytsalz der o-Nitrobenzoësäure in Wasser schwerer löslich ist, als die freie Säure. Eine gesättigte wässerige Lösung des letzteren bleibt daher auf Zusatz von Mineralsäuren klar.

1. 0,607 Grm. verloren über Schwefelsäure 0,052 und dann noch bei 150° 0,009 H_2O.

2. 0,7915 Grm. bei 155° getrockneten Salzes gaben 0,390 $BaSO_4$.

	Berechnet		Gefunden 1.	Gefunden 2.
$2[C_7H_4(NO_2)O_2]$	332	—	—	—
Ba	137	29,1	—	28,9
	469			
$3H_2O$	54	10,3	10,0	—
	523.			

Das *Kalksalz*, $[C_7H_4(NO_2)O_2]_2Ca + 2H_2O$, ist in Wasser noch löslicher, als das Barytsalz. Es krystallisirt aus Wasser in kleinen feinen nadelförmigen Krystallen. Das Krystallwasser entweicht erst in höherer Temperatur.

1,035 Grm. verloren über Schwefelsäure 0,003 H_2O und dann bei 150° getrocknet noch 0,087 H_2O und gaben 0,142 CaO.

	Berechnet		Gefunden
2 [$C_7H_4(NO_2)O_2$]	332	—	—
Ca	40	10,7	10,7
	372		
2 H_2O	36	8,8	8,6
	408		

Das *Bleisalz*, [$C_7H_4(NO_2)O_2]_2Pb + H_2O$, wurde durch Sättigen einer siedenden Lösung der Säure mit kohlensaurem Blei bereitet. Beim Erkalten krystallisirten weifse glänzende Säulchen. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich. Das Krystallwasser entweicht erst in höherer Temperatur.

1,3035 Grm. verloren über Schwefelsäure 0,002 H_2O und dann bei 150° noch 0,048 H_2O und gaben 0,518 PbO.

	Berechnet		Gefunden
2 [$C_7H_4(NO_2)O_2$]	332	—	—
Pb	207	38,4	38,3
	539		
H_2O	18	3,3	3,1
	557.		

Das *Zinksalz* ist in Wasser äufserst leicht löslich. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung erhält man eine gelbliche syrupartige Masse, die über Schwefelsäure sich in einen krystallinischen Körper verwandelt.

Der *Aethyläther*, $C_7H_4(NO_2)(C_2H_5)O_2$, durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas, schied sich zunächst ölig aus und erstarrte erst beim Stehen in der Winterkälte. Die abgeprefsten Krystalle schmolzen bei etwa 30°.

0,2785 Grm. gaben 0,567 CO_2 und 0,124 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	55,4	55,5
H_9	9	4,6	4,9
NO_4	78	40,0	—
	195	100,0.	

Der Aether hat einen erheblich niedrigeren Schmelzpunkt, als der o-Nitrobenzoësäureäther (42°).

Das *Amid* wurde durch Uebergiefsen des Chlorids der Säure mit concentrirtem wässerigem Ammoniak dargestellt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Es krystallisirt in kurzen Nadeln, löst sich ziemlich leicht in siedendem Wasser, viel weniger in kaltem und schmilzt bei 167°. Dieser Schmelzpunkt liegt zwischen dem des Amids der o-Nitrobenzoësäure (141°) und demjenigen des p-Nitrobenzoësäureamids (197 bis 198°).

Anthranilsäure und Salicylsäure aus Metanitrobenzoësäure.

Die m-Nitrobenzoësäure wird von einem Gemisch von Zinn und concentrirter Salzsäure leicht reducirt. Man entfernt zunächst durch Abdampfen die überschüssige Salzsäure, löst den Rückstand in Wasser und fällt das gelöste Zinn durch Schwefelwasserstoff. Durch Verdampfen des entzinnten Filtrats erhält man lange dünne Nadeln der salzsauren Amidosäure, die man durch Erwärmen mit tropfenweise zugesetztem Vitriolöl in das schwefelsaure Salz überführt. Das letztere in wenig siedendem Wasser gelöst gab beim raschen Erkalten einen Krystallbrei.

0,5195 Grm. verloren bei 125° 0,022 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
$[C_7H_4(NH_2)O_2]_2H_2SO_4$	372	—	—
H_2O	18	4,6	4,2
	390.		

Dieses Salz aus Wasser umkrystallisirt lieferte kurze gelblich gefärbte Prismen.

1,117 Grm. verloren bei 125° 0,0625 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
$[C_7H_4(NH_2)O_2]_2H_2SO_4$	372	—	—
$2H_2O$	36	8,8	8,3
	408.		

Es wurden also die beiden wasserhaltigen Sulfate der Anthranilsäure $[C_7H_4(NH_2)O_2]_2H_2SO_4 + H_2O$ und $[C_7H_4(NH_2)O_2]_2H_2SO_4 + 2H_2O$ erhalten worden, welche bereits Hübner und Petermann in ihrer schönen Arbeit *) beschrieben haben. Wir haben die sorgfältigen Angaben dieser Chemiker in allen Theilen bestätigt gefunden. Das wasserfreie Sulfat schmolz bei 184° (188° nach Hübner und Petermann).

Aus dem Sulfat wurde mittelst $BaCO_3$ das Baryumsalz dargestellt und dieses mit essigsaurem Kupfer gefällt. Wir erhielten einen hellgrünen Niederschlag, der mit Schwefelwasserstoff zerlegt die freie *Metaamidobenzoësäure* (Anthranilsäure) lieferte. Dieselbe besafs die bekannten Eigenschaften und schmolz bei 143° (144° nach Hübner und Petermann).

Um endlich die Amidosäure in die zugehörige *Metaoxybenzoësäure* (Salicylsäure) umzuwandeln, haben wir nach dem Vorgange von Hübner und Petermann eine kochende Lösung der m-Amidobenzoësäure mit einer frisch bereiteten wässerigen Lösung von salpetriger Säure tropfenweise, bis zum Aufhören der Stickgasentwickelung versetzt und dann verdunstet. Wir erhielten die bekannten langen Nadeln der Salicylsäure. Da dieselben in Krystallform, Löslichkeit, Schmelzpunkt und Verhalten gegen Eisenchlorid durchaus das Verhalten dieser Säure zeigten, hielten wir es für überflüssig, die erhaltene Salicylsäure noch einer Verbrennung zu unterwerfen.

Die obigen Versuche stellen die Natur der neuentdeckten Modification der Nitrobenzoësäure aufser Zweifel. Durch dieselben wird eine lange offen gebliebene Lücke ausgefüllt und das System der Substitutionsproducte aromatischer Säuren

*) Diese Annalen **149**, 138.

wird in befriedigender Weise zum Abschlufs gebracht. Es bleibt uns nur noch übrig, einige Widersprüche mit früheren Beobachtungen aufzuklären.

V. *Nitro-α-Toluylsäuren.*

Wie schon in der Einleitung bemerkt, hat Radziszewsky beim Nitriren der α-Toluylsäure zwei Nitrosäuren erhalten, von denen die eine beim Oxydiren *Para-*, die andere *Ortho*nitrobenzoësäure lieferte. Während die p-Nitrobenzoësäure durch ihren hohen Schmelzpunkt und ihre geringe Löslichkeit in Wasser sich sehr auffallend von ihren beiden Isomeren unterscheidet und daher leicht und sicher erkannt werden kann, fehlen in der Notiz von Radziszewsky alle Beweise, dafs die aus der zweiten Nitro-α-Toluylsäure erhaltene Säure wirklich *Ortho*nitrobenzoësäure war. Nur der Schmelzpunkt (127°) ist angegeben und selbst der ist von dem Schmelzpunkte der o-Nitrobenzoësäure (141°) erheblich verschieden.

Auf unsere Veranlassung hat Herr N. Pirogow die Versuche Radziszewsky's wiederholt und hat dieselben im Allgemeinen bestätigt gefunden. Aus der löslicheren Nitro-α-Toluylsäure wurde durch Behandeln mit Chromsäurelösung eine Säure erhalten, die allerdings ungefähr den von Radziszewsky angegebenen Schmelzpunkt zeigte. Dieselbe erwies sich aber als ein Gemenge. Ein daraus bereitetes Barytsalz war viel löslicher, als das Barytsalz der o-Nitrobenzoësäure. Die Säure wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt und die erhaltene Amidosäure nach Hübner und Petermann mit salpetriger Säure behandelt. So wurde fast die ganze Menge in reine *Salicylsäure* umgewandelt. Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dafs beim Nitriren der α-Toluylsäure ein *Para-* und ein *Meta*derivat zugleich entstehen.

VI. Indol.

Bekanntlich gelang es Baeyer und Emmerling *), dieses merkwürdige Reductionsproduct des Indigos künstlich darzustellen, durch Zusammenschmelzen von Nitrozimmtsäure mit Aetzkali und Eisenfeilspänen. Da nun Indol als ein Indigoderivat der Metareihe angehört, Nitrozimmtsäure aber, wie Baeyer und Emmerling fanden, ein *Para*körper ist, so lassen es Baeyer und Emmerling unentschieden, ob ihrer Nitrozimmtsäure etwas Metasäure beigemengt war, oder ob beim Schmelzen mit Kali eine Umlagerung des Stickstoffs eintritt.

Wir haben die Versuche von Baeyer und Emmerling wiederholt und uns überzeugt, dafs beim Schmelzen von *Meta*nitrozimmtsäure mit Kali und Eisenfeilspänen wirklich mit Leichtigkeit Indol entsteht. Als wir aber die reine *Para*säure einer gleichen Behandlung unterwarfen, konnten wir keine Spur Indol nachweisen, und doch lassen die von Baeyer **) angegebenen, äufserst empfindlichen Reactionen die kleinsten Mengen dieses Körpers mit Leichtigkeit erkennen. Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dafs die von Baeyer und Emmerling benützte Nitrozimmtsäure etwas von der Metamodification beigemengt enthielt.

VII. Nitrophenyl-Chlormilchsäure. Tyrosin.

Durch die letzten Arbeiten über *Tyrosin* scheint die Constitution dieses Körpers ziemlich sicher festgestellt zu sein. Die durch den Eintritt der Nitrogruppe sich steigernde Säurenatur desselben deutet die Gegenwart eines Phenolrestes darin an. Beim Behandeln mit Jodwasserstoff tritt aller Stickstoff als Ammoniak aus. Durch Schmelzen mit Kali entsteht

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1869, 680.

**) Diese Annalen Suppl. 7, 56.

p-Oxybenzoësäure. Dieses führt zu folgender Constitutionsformel für das Tyrosin :

$$C_6H_4\begin{cases}HO\\ C_2H_3(NH_2).CO_2H\end{cases}$$

= *Oxyphenylamidopropionsäure*, wie sie von Barth *) bereits vorgeschlagen wurde. Mit dieser Formel erscheint das Tyrosin als ein einfaches Ammoniakadditionsproduct der *p-Oxyzimmtsäure* :

$$\underset{\text{p-Oxyzimmtsäure}}{C_6H_4\begin{cases}HO\\ C_2H_2.CO_2H\end{cases}} \qquad \underset{\text{Tyrosin,}}{C_6H_4\begin{cases}HO\\ C_2H_3(NH_2).CO_2H\end{cases}}$$

und die Synthese des Tyrosins mufs sich, unter Benutzung der schönen Arbeit Glaser's, durch folgende Reactionen verwirklichen lassen :

$$C_6H_4\begin{cases}HO\\ C_2H_2.CO_2H\end{cases} + HClO = C_6H_4\begin{cases}HO\\ C_2H_2ClO.CO_2H\end{cases}$$

$$C_6H_4\begin{cases}HO\\ C_2H_2ClO.CO_2H\end{cases} + H_2 = C_6H_4\begin{cases}HO\\ C_2H_3(HO).CO_2H\end{cases} + HCl$$

$$C_6H_4\begin{cases}HO\\ C_2H_3(HO).CO_2H\end{cases} + HCl = C_6H_4\begin{cases}HO\\ C_2H_3Cl.CO_2H\end{cases} + H_2O$$

$$C_6H_4\begin{cases}HO\\ C_2H_3Cl.CO_2H\end{cases} + NH_3 = \underset{\text{Tyrosin.}}{C_6H_4\begin{cases}HO\\ C_2H_3(NH_2).CO_2H\end{cases}} + HCl$$

Man hätte demnach nur nöthig, die von Glaser **) an der Zimmtsäure ausgeführten Umwandlungen an der p-Nitrozimmtsäure zu wiederholen und dann in bekannter Weise die Nitrogruppen gegen den Wasserrest auszutauschen.

Nitrophenyl-Chlormilchsäure, $C_9H_8Cl(NO_2)O_3$. Als erstes Glied in der eben angedeuteten Reaction haben wir zunächst das Additionsproduct der unterchlorigen Säure an p-Nitrozimmtsäure untersucht. Genau nach Glaser's Vorgang wurden 23 Grm. p-Nitrozimmtsäure mit 25 Grm. krystallisirter Soda in 660 Grm. Wasser gelöst. Die auf 2° abgekühlte

*) Diese Annalen **152**, 100.

) Daselbst **147, 78.

und fortwährend kalt gehaltene Lösung wurde mit Chlor gesättigt, dann 24 Stunden lang in die Kälte gestellt und hierauf mit 50 Grm. concentrirter Salzsäure versetzt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde rasch auf 1/4 ihres Volumens eingedampft. Beim Erkalten krystallisirt eine ansehnliche Menge der Säure. Durch Ausschütteln der Mutterlauge mit Aether wurde der letzte Rest an Säure gewonnen. Zur Analyse wurde die Substanz aus Wasser umkrystallisirt.

1. 0,266 Grm. gaben 0,159 AgCl.

2. 0,295 Grm. gaben 0,479 CO_2 und 0,091 H_2O.

	Berechnet		Gefunden 1	Gefunden 2
C_9	108	43,9	—	44,2
H_8	8	3,3	—	3,4
Cl	35,5	14,4	14,6	—
NO_5	94	38,4		
	245,5	100,0.		

Die *p-Nitrophenyl-Chlormilchsäure* krystallisirt aus Wasser in kleinen flachen rhombischen Blättchen. Schmelzpunkt 165°. Sie zeichnet sich vor der Phenyl-Chlormilchsäure durch geringere Löslichkeit und gröfsere Beständigkeit aus, doch scheint ihre Bildung schwerer zu erfolgen, als diejenige der ersteren. Man hat :

$$2[C_6H_4(NO_2)C_2H_2 . CO_2H] + Na_2CO_3 + Cl_4$$
$$= 2[C_6H_4(NO_2) . C_2H_2ClO . CO_2H] + 2NaCl + CO_2.$$

Die weitere Untersuchung der oben angedeuteten Körper beschäftigt uns gegenwärtig.

St. Petersburg, Februar 1872.

Ueber ein Siliciumsubchlorür;

von *C. Friedel* *).

Bei ihrer interessanten Arbeit über die scheinbare Verflüchtigung des Siliciums **) haben Troost und Hautefeuille durch Einwirkung von Siliciumchlorid auf geschmolzenes Silicium ein Subchlorür dargestellt. Verfasser erhielt auf anderem Weg ein mit diesem vielleicht identisches Subchlorür, dessen Untersuchung er fortzusetzen gedenkt; er nimmt daher Veranlassung, seine Beobachtungen über dasselbe in einer vorläufigen Notiz mitzutheilen.

Das Subchlorür wurde aus Hexajodür erhalten. Wird Siliciumhexajodür mit Quecksilberchlorid erhitzt, so tritt eine heftige Reaction ein und es destillirt neben Tetrachlorid ein anderes viel weniger flüchtiges Chlorür, das sich in Kalilauge unter Wasserstoffentwickelung auflöst und seiner Entstehung nach wohl nur Si_2Cl_6 sein kann.

Das erwähnte Hexajodür ist vom Verfasser früher in Gemeinschaft mit Ladenburg untersucht worden. Es wird erhalten durch Erhitzen von Tetrajodür mit pulverförmigem Silber :

$$2\,SiJ_4 + 2\,Ag = Si_2J_6 + 2\,JAg.$$

Nach der Auffassung seiner Entdecker bildet es das erste Glied der Aethylreihe des Siliciums, insofern in demselben zwei Atome Silicium sich durch theilweise Sättigung gegenseitig binden, wie in dem Aethylwasserstoff die beiden Kohlenstoffatome. Es spaltet sich bei der Destillation in Tetrajodür und ein nicht flüchtiges Subjodür, läfst sich aber in eine Aethylverbindung überführen, deren Zusammensetzung und Dampfdichte der Formel $Si_2(C_2H_5)_6$ entsprechen. Mit Wasser

*) Compt. rend. 73, 497.

**) Diese Annalen 162, 292.

erhält man aus dem Hexajodür eine Verbindung $Si_2O_4H_2$, die der Oxalsäure entspricht und sich in Kalilauge unter Wasserstoffentwickelung zu kieselsaurem Kali auflöst.

Bei den zahlreichen Versuchen zur Darstellung des Silicium-Subchlorürs machten Friedel und Ladenburg einige Beobachtungen, welche den Angaben von Troost und Hautefeuille zur Bestätigung gereichen.

So erhielten sie, als sie Chlorsilicium in einer Porcellanröhre über Silicium leiteten, welches bis nahe zu seinem Schmelzpunkt erhitzt war, in dem kälteren Theil der Röhre schöne nadelförmige Krystalle von Silicium, und das zurückgebliebene Silicium war, ohne zu schmelzen, zu einer sehr harten krystallinischen und die Electricität leitenden Masse zusammengesintert.

Mit diesem Silicium suchten sie in ähnlicher Weise, wie Berthelot aus Kohlenstoff und Wasserstoff mit Hülfe des electrischen Flammenbogens Acetylen dargestellt hat, einen Siliciumwasserstoff synthetisch zu erzeugen, jedoch ohne Erfolg, was nicht zu verwundern, da der Siliciumwasserstoff, wie Verfasser seitdem gefunden hat, durch den electrischen Funken vollkommen zersetzt wird. Die Spitzen der Siliciumpole, wenn sie einander zu sehr genähert werden, schmelzen leicht und bedecken sich mit einem braunen Pulver von amorphem Silicium, wie diefs auch Troost und Hautefeuille beobachteten. Verfasser hielt diefs einfach für eine Verflüchtigung von Silicium, bemerkt jedoch, dafs auf die Reinigung des Wasserstoffgases eine besondere Sorgfalt nicht verwendet worden sei und deshalb die Abwesenheit jeder Spur von Chlor nicht mit Bestimmtheit behauptet werden könne; doch hält er es für möglich, dafs auch der Wasserstoff durch Bildung einer Verbindung, die sich bei Temperaturveränderung wieder zersetzt, an dieser Erscheinung betheiligt sein könne.

Ueber Subchlorüre und Oxychlorüre des Siliciums;

von *L. Troost* und *P. Hautefeuille* *).

I. *Darstellung der Siliciumsubchlorüre.*

Wenn man Chlorsiliciumdampf in einer bis nahe zum beginnenden Erweichen erhitzten Porcellanröhre über geschmolzenes Silicium leitet, so erhält man einen Absatz von Silicium und eine Flüssigkeit, die neben unzersetztem Chlorid eine kleine Menge von Subchlorüren enthält. Da bei einmaligem Ueberleiten des Chlorsiliciums nur sehr wenig Subchlorür gewonnen wird, richteten die Verfasser ihren Apparat so ein, dafs dasselbe Chlorsilicium, ohne mit der Luft in Berührung zu kommen, mehrmals durch die Röhre getrieben werden konnte. Letztere war zu dem Ende auf beiden Seiten mit gläsernen Recipienten verbunden, die abwechselnd erhitzt und abgekühlt wurden. Jeder der Recipienten war aufserdem mit einer langen, in Quecksilber eintauchenden Röhre versehen, um den Druck anzugeben und die äufsere Luft abzuhalten. Wegen der Erweichung des Porcellans ist nämlich darauf zu achten, dafs der Druck im Inneren dem äufseren Druck immer nahezu gleich bleibe und der Zutritt von Luft würde die Bildung von Oxychloriden veranlassen, die von den Subchlorüren nur äufserst schwierig zu trennen sind. Aber auch mit diesem Apparat war das Ergebnifs nicht befriedigend, denn nach fünf- bis sechsmaligem Durchtreiben des Chlorsiliciums war die Röhre, und zwar gewöhnlich auf beiden Seiten, durch abgeschiedenes Silicium verstopft.

Die Hauptschwierigkeit, welche sich der Gewinnung gröfserer Mengen von Subchlorür entgegenstellt, liegt eben

---

*) Compt. rend. **73**, 563; vgl. diese Annalen **162**, 292.

darin, dafs die Subchlorüre bei dunkler Rothgluth eine beträchtliche Dissociationstension haben; man mufs daher bei dem beschriebenen Versuch einen sehr raschen Strom von Chlorsiliciumdampf anwenden oder aber für sehr rasche Abkühlung Sorge tragen. Diese Bedingung läfst sich am Besten herstellen mittelst der Deville'schen heifskalten Röhre *), deren Anwendung eine bessere Ausbeute liefert. Durch die innere, die kalte Röhre, liefs man Wasser von etwa 60° laufen, um eine Verdichtung von Chlorid auf deren Oberfläche möglichst zu vermeiden. Der Zwischenraum zwischen der heifsen und der kalten Röhre communicirte auf einer Seite mit einem abgekühlten Schlangenrohr, durch welches die aus dem Apparat kommenden Dämpfe fortwährend verdichtet und in das Siedegefäfs zurückgeführt wurden; aus diesem gingen sie auf der anderen Seite wieder in das glühende Rohr über. In dem Apparat fand also eine ununterbrochene Circulation des Chlorsiliciumdampfes statt.

Das Rohproduct einer gut geführten Operation enthält neben viel unzersetztem Chlorid eine gewisse Menge Subchlorür und ein wenig Oxychlorid, dessen Bildung nicht vollständig vermieden werden kann.

Das Bichlorid siedet bei 59° und ist daher leicht abzuscheiden. Die Trennung der anderen Verbindungen dagegen erfordert wiederholte fractionirte Destillationen oder Behandlung mit geeigneten Reagentien.

II. *Siliciumsesquichlorür.*

Das Sesquichlorür ist eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von 1,58 spec. Gewicht bei 0°. Bei — 14° erstarrt es zu grofsen, der Borsäure ähnlichen Krystallblättern. Es beginnt bei 146° zu sieden und geht zwischen 146 und

*) Vgl. diese Annalen **134**, 124.

148° vollständig über. Die Dampfdichte 9,7, bei 239,4° bestimmt, entspricht 4 Volumen für die Formel Si_4Cl_6 *).

Wird das Sesquichlorür an der Luft stark erhitzt, so entzündet sich sein Dampf von selbst; in geschlossenen Gefäfsen beginnt es bei 350° (siedendes Quecksilber) sich zu zersetzen, jedoch sehr langsam, der Siliciumabsatz innerhalb 24 Stunden ist kaum bestimmbar. Mit der Temperatur wächst aber die Dissociationstension sehr rasch, so dafs sich bei 440° (Schwefeldampf) innerhalb 24 Stunden von 100 Theilen etwa 90 zersetzen, welches Verhältnifs bei längerem Anhalten der gleichen Temperatur constant bleibt. Bei 800° ist die Zersetzung nahezu vollständig. Das Sesquichlorür zerfällt dabei gerade auf in Silicium und Bichlorid :

$$2\,Si_4Cl_6 = Si_2 + 3(Si_2Cl_4).$$

Protochlorür war in den bis zu 440° erhaltenen Zersetzungsproducten nicht nachzuweisen.

Das Sesquichlorid ist also nur unterhalb 350° und oberhalb etwa 1000° beständig. Aus seiner merkwürdigen Eigenschaft, bei einer der Rothgluth nahen Temperatur in Silicium und Siliciumbichlorid zu zerfallen und aus diesen Spaltungsproducten bei einer etwas höheren Temperatur sich wieder zu regeneriren, erklärt sich die Fähigkeit des Chlorids, die Verflüchtigung und Krystallisation des Siliciums zu bewirken.

Nach seiner Zusammensetzung entspricht das Sesquichlorür dem Sesquijodür von Friedel und Ladenburg. Es zersetzt bei Gegenwart von Ammoniak das Wasser in der Kälte und bildet unter Wasserstoffentwickelung Kieselsäure. Mit Wasser allein giebt es bei gewöhnlicher Temperatur das nämliche Sesquioxydhydrat, welches Friedel und Ladenburg durch Zersetzung ihres Sesquijodürs mit Wasser erhielten.

Dieses Oxydhydrat reducirt in der Kälte das übermangan-

*) Si = 14; O = 8 u. s. w.

saure Kali mit äufserster Raschheit, auch die Chromsäure wird durch dasselbe reducirt, jedoch sehr langsam. Auf Lösungen von Goldchlorid oder seleniger Säure wirkt es bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. Es verbindet sich nicht mit Salzsäure oder Schwefelsäure; Salpetersäure dagegen hält es hartnäckig zurück, selbst beim Auswaschen und Trocknen im Vacuum und läfst dieselbe erst entweichen, wenn es bis nahe zu der Temperatur erhitzt wird, bei der es sich unter Erglühen in Kieselsäure verwandelt *).

III. *Siliciumprotochlorür.*

Diese Flüssigkeit findet man mit dem Sesquichlorid gemengt, namentlich wenn letzteres sich unter solchen Umständen bildete, dafs zugleich Oxychloride von hohem Atomgewicht entstanden. Zusammensetzung, Siedepunkt und Dampfdichte desselben sind schwierig festzustellen, da es äufserst hartnäckig kleine Mengen von Oxychlorid zurückhält.

Sein Dampf entzündet sich an der Luft schon unterhalb der dunklen Rothgluth. Bei Gegenwart von Ammoniak zersetzt es das Wasser und entwickelt dabei im Verhältnifs mehr Wasserstoff als das Sesquichlorür. Mit Wasser von 0° giebt es ein Oxydhydrat, welches sich von dem erwähnten Sesquioxydhydrat dadurch unterscheidet, dafs es nicht allein übermangansaures Kali und Chromsäure reducirt, sondern auch aus Goldchlorid metallisches Gold und aus einer wässerigen Lösung von seleniger Säure rothes Selen ausscheidet. Aufserdem scheint es sich gegen starke Säuren als Basis zu verhalten.

IV. *Siliciumsubfluorür.*

Diese Verbindung entsteht und verhält sich ganz analog

*) In seinem Verhalten zu Säuren zeigt dieses Oxyd eine gewisse Aehnlichkeit mit den Säuren des Tantals, Niobs, Titans und selbst mit der Zinnsäure.

dem Sesquichlorür und wird daher wie dieses am Besten unter Anwendung der heifskalten Röhre dargestellt.

Es ist ein weifser sehr fein zertheilter Staub, zersetzt das Wasser bei Gegenwart von Ammoniak unter Wasserstoff-entwickelung und giebt mit Wasser von 0° ein Oxydhydrat, welches sich gegen Oxydationsmittel wie das Sesquioxydhydrat verhält; seine Zusammensetzung entspricht mithin wahrscheinlich der des Sesquichlorids, was jedoch durch Analysen noch nicht festgestellt werden konnte.

V. *Bildung und Darstellung der Siliciumoxychloride.*

Bei der Sublimation von Silicium mittelst Siliciumchlorid bildet sich immer das schon durch Friedel und Ladenburg bekannte Oxychlorid $Si_4O_2Cl_6$, daneben beobachtet man aber auch weniger flüchtige Oxychloride von höherem Atomgewicht.

Die Vertretung von Sauerstoff durch Chlor, welcher diese Oxychloride ihre Entstehung verdanken, geht in vielen Fällen mit aufserordentlicher Leichtigkeit von Statten; sie erfolgt, wie die zur Darstellung der Oxychloride angestellten Versuche ergeben haben, durch directe Einwirkung des Sauerstoffs auf die Chloride oder das bekannte Oxychlorid. Dafs der Sauerstoff dieser Oxychloride nicht, wie Friedel und Ladenburg annehmen, aus dem Material der Gefäfse stammt, ergiebt sich schon daraus, dafs man die Chlorüre fast gänzlich frei von Oxychlorid erhält, wenn man bei der Zersetzung des Bichlorids durch geschmolzenes Silicium jeden Luftzutritt mit der gröfsten Sorgfalt verhütet; es wird aber auch schon dadurch ganz unzweideutig bewiesen, dafs die gleichen Oxychloride bei Einwirkung des Inductionsfunkens auf ein Gemisch von Sauerstoff und Chlorid oder Oxychlorid gebildet werden, denn unter diesen Umständen ist eine Mitbetheiligung der Gefäfssubstanz selbstverständlich ausgeschlossen.

Bei diesem Versuch eben wurden jene neuen Körper zuerst beobachtet. Vortheilhafter erhält man dieselben, wenn man ein Gemenge von Sauerstoff mit dem Dampf des Oxychlorids $Si_4O_2Cl_6$ durch eine mit Porcellanstückchen gefüllte Röhre leitet, welche in einem Gasofen erhitzt wird. Man richtet den Apparat so ein, dafs man das Gasgemisch mehrmals ohne Verlust durch die Röhre abwechselnd hin- und hertreiben kann. Schliefslich erhält man eine Flüssigkeit, welche aufser dem Ueberschufs des angewendeten Oxychlorids eine ganze Reihe von Siliciumoxychloriden enthält. Mit der genaueren Untersuchung dieser Körper noch beschäftigt, geben die Verfasser vorerst nur die Zusammensetzung und wichtigsten physikalischen Eigenschaften derselben an.

Das erste der neuen Oxychloride ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 152 bis 154° siedet. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $Si_4O_3Cl_5$. Die bei 440° bestimmte Dampfdichte kommt der berechneten nahe genug, um sicher zu sein, dafs die gegebene Formel 4 Vol. Dampf entspricht.

Gegen 200° destillirt mit nahezu constantem Siedepunkt ein zweites Oxychlorid, dem nach der Analyse die Zusammensetzung $Si_4O_4Cl_4$ zukommt; ihre Dampfdichte wurde bei 440° = 15,5 gefunden. Diefs führt zu einer Verdoppelung der obigen Formel, denn für $Si_8O_8Cl_8$ berechnet sich, bei einer Condensation auf 4 Vol., die Dampfdichte zu 15,9. Dieses Oxychlorid giebt interessante Producte, namentlich mit Alkohol und Ammoniakgas.

Ein drittes Oxychlorid ist eine gegen 300° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $Si_4O_5Cl_3$. Die Dampfdichte wurde bei 440° = 31,2 gefunden, wonach die Formel zu vervierfachen wäre. Für $Si_{16}O_{20}Cl_{12}$ berechnet sich die Dampfdichte zu 28,2; die Differenz weist darauf hin, dafs der Körper noch Spuren des folgenden Oxychlorids enthielt.

Dieses vierte Oxychlorid ist eine ölige Flüssigkeit; es

wird unter 0° breiartig, siedet oberhalb 400° und hat die Zusammensetzung $Si_4O_6Cl_2$; seine Dampfdichte konnte noch nicht bestimmt werden.

Endlich wurde auch ein festes Oxychlorid aufgefunden, welches bei 440° noch nicht schmilzt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel Si_4O_7Cl. In den vorerwähnten Oxychloriden ist es löslich; diese Lösung wird opalartig, wenn man sie durch Destillation concentrirt.

Die Verfasser stellen die Oxychloride des Siliciums schliefslich in folgender Reihe zusammen:

Einfachste Formel	Formel 4 Vol. entsprechend	Siedepunkt
Si_4OCl_7 *)	—	—
$Si_4O_2Cl_6$	$Si_4O_2Cl_6$	136 bis 139°
$Si_4O_3Cl_5$	$Si_4O_3Cl_5$	152 bis 154°
$Si_4O_4Cl_4$	$Si_8O_8Cl_8$	198 bis 202°
$Si_4O_5Cl_3$	$Si_{16}O_{20}Cl_{12}$	gegen 300°
$Si_4O_6Cl_2$	—	über 400°
Si_4O_7Cl	—	fest bei 440°.

Oxychloride des Bors, Titans und Zirkoniums.

In derselben Weise, durch directe Einwirkung des Sauerstoffs auf die Chloride, haben die Verfasser mehrere Oxychloride der genannten Elemente erhalten. Das Zirkoniumoxychlorid, welches sich unter den geschilderten Versuchsbedingungen am Leichtesten bildet, ist fest, flüchtig und hat die Zusammensetzung $Zr_4O_2Cl_6$; es entspricht demjenigen Siliciumoxychlorid, welches gleichfalls in reichlichster Menge entsteht. Von den Oxychloriden des Titans bildet sich am Leichtesten ein festes, dessen Zusammensetzung der Formel $Ti_4O_6Cl_2$ entspricht. Von den Oxychloriden des Bors endlich haben die Verfasser nur festgestellt, dafs dieselben in gleicher Weise entstehen; ihre Abscheidung mufste, um bei dem niederen Siedepunkt des Chlorbors (17°) nicht allzugrofse Verluste zu erleiden, auf die kältere Jahreszeit verschoben werden.

Aus der näheren Untersuchung der neuen Verbindungen erwarten die Verfasser die Entwickelung interessanter Beziehungen zwischen den Eigenschaften des Bors und Siliciums und denen des Kohlenstoffs einerseits, andererseits denen von Titan und Zirkonium.

---

*) Ein um 125° herum siedendes Oxychlorid zeigte die Zusammensetzung Si_4OCl_7; seine Menge war zu gering, um Siedepunkt und Dampfdichte zu bestimmen.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald.

(Eingelaufen den 14. April 1872.)

82. Ueber Bestimmung der Harnsäure;

von *H. Schwanert.*

Bei Bestimmungen von Harnsäure sowohl im Harn einer an lienaler Leucämie leidenden Frau, als im Harn Gesunder hat E. Salkowski *) gefunden, dafs aus Harn die Harnsäure durch Salzsäure nicht vollständig gefällt werde, dafs ein nicht unbeträchtlicher Theil derselben gelöst bleibe, dieser aber aus dem hinterher mit Ammoniak übersättigten Harn mit Silberlösung gefällt, aus dem Niederschlage dargestellt und bestimmt werden könne. Er verlangt, dafs bei Harnsäurebestimmungen stets der mit Salzsäure direct aus Harn gefällten Harnsäure die hinterher durch Silberlösung gefällte hinzugerechnet werde.

Salkowski filtrirte die aus Harn mit Salzsäure gefällte Harnsäure ab, mischte das Filtrat mit überschüssigem Ammoniak, filtrirte es nach 12 bis 24 Stunden, versetzte es dann mit salpetersaurem Silber und erhielt einen ziemlich erheblichen Niederschlag, den er erst durch Decantiren mit Flufswasser, zuletzt mit destillirtem Wasser auswusch, dann in Wasser vertheilte und mit Schwefelwasserstoff zerlegte. Die mit dem Niederschlage einige Zeit gekochte, heifs filtrirte Flüssigkeit verdampfte er bis auf ein kleines Volumen, säuerte sie mit Salzsäure stark an, sammelte die nach 24 Stunden

*) Virchow's Archiv 52, 10; Zeitschr. f. anal. Chem. 10, 248.

abgeschiedene Harnsäure in gewöhnlicher Weise und bestimmte ihr Gewicht. So fand Salkowski:

Harnsäure in Procenten.

	Durch ClH gefällt	Hinterher durch NO_3Ag gefällt	Gesammt-gehalt
1) In gesundem Harn . . .	0,031	0,035	0,066
	0,036	0,025	0,061
	0,029	0,027	0,056
2) In leucämischem Harn .	0,066	0,026	0,092
	0,090	0,022	0,112
	0,077	0,015	0,092
	0,069	0,014	0,083
	0,079	0,016	0,095
	0,067	0,018	0,085
	0,077	0,017	0,094
	0,058	0,021	0,079
	0,083	0,016	0,099
	0,082	0,020	0,102

Salkowski meint zwar, dafs auch selbst beim Fällen des Harns mit Salzsäure und darauf mit Silberlösung nicht alle Harnsäure desselben erhalten werde, da beim Waschen des Silberniederschlags immer etwas Harnsäure sich löse, eine geringe Reduction von Silber aus dem Silbersalz durch die Harnsäure erfolge, auch die vollständige Zersetzung des Silberniederschlags durch Schwefelwasserstoff schwer zu erreichen sei, und sich die Harnsäure sowohl in verdünnter Salzsäure als im Waschwasser immer etwas löse. Allein er hält doch die von ihm befolgte Methode für die zur Zeit beste, alle bisher ausgeführten Harnsäurebestimmungen für wenig genau, da sie nur die aus Harn mit Salzsäure gefällte, nicht auch die gelöst bleibende Harnsäure berücksichtigen.

Ich habe wiederholt Harnsäure bestimmt im Harn von verschiedenen Gesunden, auch im Harn eines im hiesigen Krankenhause befindlichen Leucämikers, und gefunden, dafs allerdings, wie Salkowski anführt, die aus Harn durch Salz-

säure nicht gefällt werdende Harnsäure hinterher durch Silberlösung nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak gefällt wird. Allein die ungleiche Zersetzung, welche der Silberniederschlag gleich nach seiner Entstehung und namentlich beim Waschen mit Wasser erleidet, verursacht stets einen nicht zu berechnenden Verlust an Harnsäure; und dadurch wird eine solche Harnsäurebestimmung ungenauer, als wenn aus dem Harn nur mit Salzsäure die Harnsäure gefällt und ihr dann noch diejenige Menge zugezählt wird, welche in der vorhandenen salzsäurehaltigen Flüssigkeit und dem zu messenden Waschwasser erfahrungsmäfsig gelöst bleibt.

Voit und Zabelin *) haben bereits experimentell festgestellt, dafs die Menge der aus Lösungen von harnsaurem Natrium durch Salzsäure nicht gefällt werdenden Harnsäure unter gleichen Verhältnissen bei gleichen Flüssigkeitsmengen immer gleich grofs ist. Zabelin (a. a. O.) hat nachgewiesen, dafs wenn gleiche Mengen Harnsäure in verschiedenen Flüssigkeitsmengen sich befinden oder verschiedene Mengen Wasser zum Auswaschen der mit Salzsäure gefällten Harnsäure gebraucht werden, die Menge der gelöst bleibenden Harnsäure mit steigenden Mengen Flüssigkeit und Waschwasser zu-, mit fallenden Mengen derselben abnimmt. Es bleiben nach Zabelin im Durchschnitt von Harnsäure gelöst auf 100 CC. Flüssigkeit, aus der Harnsäure mit Salzsäure ausgefällt ist, 0,0051 Grm., auf 100 CC. Waschwasser 0,0044 Grm., und auf 100 CC. Flüssigkeit bei verschiedenen Mengen Salzsäure 0,0042 Grm., im Mittel also in 100 CC. Flüssigkeit 0,0045 Grm.

Das stimmt mit den Resultaten meiner Untersuchungen fast ganz überein. Ich habe Lösungen von harnsaurem Natrium mit einem Harnsäuregehalt, wie ihn gesunder Harn

---

*) Diese Annalen Suppl. 2, 313.

durchschnittlich zeigt, mit 10 pC. concentrirter Salzsäure gemischt 48 Stunden stehen gelassen, dann die gefällte Harnsäure gesammelt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen bei 100⁰ gewogen.

Lösung in CC.	Zugesetzte Salzsäure in CC.	Verbrauchtes Waschwasser in CC.	Gesammtmenge der Harnsäure in Grammen	Durch Salzsäure gefällte Harnsäure in Grammen	Gelöst gebliebene Harnsäure in Grammen	In 100 CC. Flüssigkeit blieb Harnsäure gelöst in Grammen
200	20	40	0,100	0,0868	0,0132	0,0050
250	25	50	0,125	0,1095	0,0155	0,0047
500	50	100	0,250	0,2205	0,0295	0,0045

Im Mittel bleiben demnach in 100 CC. Flüssigkeit 0,0048 Grm. Harnsäure gelöst; es müssen für je 100 CC. Flüssigkeit und Waschwasser 0,0048 Grm. Harnsäure zu der mit Salzsäure gefällten Menge hinzugerechnet werden, wenn die Gesammtmenge der Harnsäure in Lösungen ihrer Salze bestimmt werden soll. Und das gilt auch für die Bestimmung der Harnsäure im Harn, etwa mit der Einschränkung, dafs hier der Harnsäuregehalt noch um wenig zu hoch gefunden wird, weil durch Salzsäure aus Harn nie ganz reine Harnsäure gefällt wird.

Ich habe Harnsäure wiederholt in gesundem und leucämischem Harn bestimmt, die durch Salzsäure nicht gefällte Harnsäure ganz nach S a l k o w s k i's Angaben mit Silberlösung gefällt und aus dem Niederschlage wieder dargestellt, dann aber stets ihre Menge mit derjenigen verglichen, welche in der angewandten und verbrauchten Flüssigkeitsmenge gelöst geblieben war, und sich für 100 CC. zu 0,0048 Grm. berechnet.

1) *Gesunder Harn.*

Harnmenge in CC.	Zugesetzte Salzsäure in CC.	Verbrauchtes Waschwasser in CC.	Mit Salzsäure gefällte Harnsäure in Grammen	Mit NO_3Ag hinterher gefällte Harnsäure in Grammen	Gelöst gebliebene Harnsäure berechnet in Grammen	Summe der Harnsäure in Procenten: Mit ClH und mit NO_3Ag gefällt	Summe der Harnsäure in Procenten: Mit ClH gefällt und berechnet
200	20	100	0,0595	0,019	0,0154	0,0392	0,0375
300	30	50	0,1135	0,016	0,0182	0,0432	0,0439
250	25	103	0,0920	0,015	0,0182	0,0428	0,0440
250	25	90	0,0940	0,016	0,0175	0,0440	0,0446
250	25	83	0,0950	0,0155	0,0172	0,0442	0,0448
1700	170	100	0,6865	0,0635	0,0945	0,0441	0,0459
2) *Leucämischer Harn.*							
200	20	30	0,1360	0,0090	0,0120	0,0725	0,0740
200	20	30	0,1110	0,0130	0,0120	0,0620	0,0615
200	20	30	0,1390	0,0070	0,0120	0,0730	0,0755
200	20	40	0,1300	0,0040	0,0125	0,0670	0,0712
200	20	40	0,1035	0,0045	0,0125	0,0540	0,0580
200	20	50	0,1356	0,0080	0,0129	0,0717	0,0742
200	20	55	0,1080	0,0160	0,0132	0,0620	0,0606
200	20	70	0,1050	0,0165	0,0140	0,0607	0,0595
1600	160	345	0,9680	0,0780	0,1008	0,0653	0,0668

Hiernach ist die Menge der aus Harn durch Salzsäure und Silberlösung gefällten Harnsäure fast genau so grofs, wie die Menge der aus Harn allein durch Salzsäure gefällten Harnsäure, nachdem ihr für je 100 CC. der vorhandenen und verbrauchten Flüssigkeit noch 0,0048 Grm. zugerechnet worden sind.

Mit wenigen Ausnahmen beträgt die Menge der mit Silberlösung gefällten Harnsäure etwas weniger als die der berechneten (etwa 0,001 bis 0,003 pC.). Das erklärt sich aber daraus, dafs etwas Harnsäure oft in dem Niederschlage enthalten ist, der in dem mit Salzsäure ausgefällten Harn durch Ammoniak erzeugt und vor dem Zusatz von Silberlösung abfiltrirt wird.

750 CC. mit Salzsäure ausgefällter Harn gaben mit Ammoniak übersättigt einen Niederschlag, dem mit Natronlauge 0,017 Grm. Harnsäure entzogen werden konnten.

Dafs ferner die im salzsäurehaltigen Harn gelöst bleibende Harnsäure durch Silberlösung nicht unzersetzt gefällt wird und das ausscheidende harnsaure Silber, wie auch Salkowski meint, sich leicht unter Reduction von Silber auf Kosten der Harnsäure schwärzt. Dagegen wird dieser geringe Harnsäureverlust nicht dadurch bedingt, dafs das gefällte in Wasser vertheilte harnsaure Silber durch Schwefelwasserstoff nicht vollständig zersetzt wird, wie Salkowski meint; alle im Niederschlag noch enthaltene Harnsäure geht in das vom Schwefelsilber getrennte Filtrat über, und wird aus ihm bis auf die zu berechnende Menge abgeschieden, welche in der salzsauren Flüssigkeit gelöst bleibt. Wenigstens kann dem mit Schwefelwasserstoff genügend behandelten Silberniederschlage mit Natronlauge keine Harnsäure mehr entzogen werden.

Wegen dieser leichten und ungleichen Zersetzung des harnsauren Silbers ist eine Bestimmung der Harnsäure durch directe Fällung des mit Ammoniak übersättigten und filtrirten Harns mit Silberlösung nicht ausführbar. Sowohl in reiner oder ammoniakalischer wässeriger Lösung von harnsaurem Natrium, als in einem mit überschüssigem Ammoniak vermischten und filtrirten Harn erzeugt Silberlösung einen sehr rasch sich schwärzenden Niederschlag, der sich beim Stehen, Sammeln und Waschen noch mehr schwärzt und sehr wechselnde Mengen Harnsäure enthält. Es läfst sich aus seiner Menge die Anfangs wohl vollständig darin gewesene Harnsäure nicht berechnen, auch nicht unter Berücksichtigung dieser Zersetzung in bestimmter Zeit.

Denn es gaben z. B. direct mit Ammoniak und salpetersaurem Silber gemischt 200 CC. Lösung von harnsaurem Natrium (0,100 Grm. Harnsäure enthaltend) das eine Mal 0,479 Grm., das andere Mal 0,2125 Grm. Niederschlag, sie gaben im Mittel nur 0,0452 Grm.

Harnsäure; ebenso 200 CC. Harn, aus dem durch Salzsäure 0,0595 Grm. Harnsäure gefällt wurden, nur 0,036 Grm.

Auf die Fällung der durch Salzsäure nicht gefällt werdenden Harnsäure mit Silberlösung hat die Gegenwart von Hippursäure keinen Einflufs. Es wird durch Silberlösung wohl hippursaures Silber gefällt; aber wird der Niederschlag in heifsem Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff zerlegt, so scheidet doch Salzsäure selbst aus dem ziemlich concentrirten Filtrat keine Hippursäure aus.

Aus 200 CC. Lösung von harnsaurem Natrium, welche 0,1 Grm. Harnsäure und 0,174 Grm. Hippursäure enthielten, wurde mit Salzsäure die Harnsäure gefällt, das Filtrat mit überschüssigem Ammoniak und Silberlösung gemischt; 1,686 Grm. Niederschlag wurden mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat mit Salzsäure vermischt, aber es schied sich weder Harnsäure noch Hippursäure aus.

300 CC. Harn, in denen 0,142 Grm. Harnsäure enthalten und 0,469 Grm. Hippursäure gelöst waren, gaben in gleicher Weise behandelt einen Silberniederschlag, aus dem zwar 0,042 Grm. Harnsäure, aber keine Hippursäure gewonnen werden konnte.

Nach meinen Versuchen läfst sich die Harnsäure im Harn eben so richtig und jedenfalls einfacher und schneller bestimmen, wenn die durch Salzsäure nicht gefällt werdende Harnsäure nach der vorhandenen und verbrauchten Flüssigkeitsmenge berechnet und der gefällten zugezählt wird, als wenn sie ziemlich umständlich und zeitraubend, nach Salkowski's Vorschlage, mit Silberlösung gefällt, aus dem Niederschlag dargestellt, und dann der mit Salzsäure gefällten Harnsäure zugezählt wird. Auch dürften wenigstens die seit 7 Jahren ausgeführten Harnsäurebestimmungen genauer sein, wie Salkowski meint; denn so lange schon berücksichtigt man bei Harnsäurebestimmungen die von Voit und Zabelin ermittelten Mengen gelöst bleibender, durch Salzsäure nicht zu fällender Harnsäure.

Greifswald, den 12. April 1872.

Ueber die Einwirkung des activen Sauerstoffs auf Pyrogallussäure;

von *Heinrich Struve.*

(Der königl. bayerischen Academie der Wissenschaften mitgetheilt den 2. März 1872.)

Die bekannte Erscheinung der blauen Färbung einer Guajactinctur durch verschiedene sowohl anorganische als auch organische Körper können wir uns nur durch eine und dieselbe Ursache erklären, so verschieden auch die sie hervorrufenden Körper sein mögen. Es ist eine Oxydationserscheinung, eine Uebertragung activen Sauerstoffs. Nennen wir einige dieser Körper, so steht oben an der Platinmohr, dann folgen Bleihyperoxyd, Manganhyperoxyd, mangansaures Kali, dann die organischen Substanzen, nämlich Blut, Speichel, Eiter, Gummi, verschiedene Pflanzenauszüge u. s. w.

Beim Blut ist es am schwersten, die Erscheinung zu beobachten, denn durch die rothe Blutfarbe wird die blaue Färbung der Guajactinctur verdeckt. Bei allen organischen Substanzen tritt diese Reaction viel deutlicher und rascher ein, wenn man Wasserstoffhyperoxyd hinzufügt, wie dieses ja bei der Blutreaction und bei der Reaction mit Malzauszug hinreichend bekannt ist.

In diesen Erscheinungen haben wir einen einfachen Oxydationsprocefs, bei welchem wir bis jetzt nur wissen, dafs sich die Hyperoxyde reduciren. Was aber für Veränderungen bei den organischen Verbindungen erfolgen, ist noch unbekannt.

Wenn wir im Stande wären, die Guajactinctur durch eine andere leicht oxydirbare Substanz zu ersetzen, so müfsten, wenn die Hyperoxyde eine Oxydation verursachen sollten, auch die genannten organischen Substanzen nicht nachstehen.

Eine derartige Substanz bietet sich uns in der Pyrogallussäure dar, die nach den Untersuchungen von A. Rösing *) mit Unrecht den Namen einer Säure trägt. Im trockenen Zustande verändert sie sich an der Luft nicht, ihre Auflösung in Wasser dagegen, die vorübergehend schwach Lackmuspapier röthet, nimmt nach und nach eine weingelbe Farbe an; doch Wochen und Monate lang kann eine derartige Lösung der Einwirkung des Tageslichts ausgesetzt bleiben, ohne dafs die Färbung derselben in eine tiefbraune übergeht.

Durchaus anders sind aber die Oxydationserscheinungen der Pyrogallussäure bei Gegenwart von Sauerstoff unter Mitwirkung verschiedener Substanzen. Am bekanntesten sind diese Erscheinungen bei der Gegenwart von Alkalien, indem hier eine Lösung von Pyrogallussäure fast augenblicklich eine tief braunrothe Farbe annimmt und nach und nach eine amorphe braune Masse ausscheidet. Auf diese Erscheinung gründet sich nach J. v. Liebig's Vorschlag die Benutzung der Pyrogallussäure zu eudiometrischen Bestimmungen.

Durchaus ähnliche Erscheinungen treten auf, wenn man an Stelle der Alkalien verschiedene Hyperoxyde oder Oxyde benutzt. Mit diesen erfolgt die Oxydation fast noch schneller, so dafs solche Lösungen sich überaus rasch tief braun färben und einen amorphen dunkelbraunen Niederschlag abscheiden. In dieser Hinsicht zeichnen sich ganz besonders das Manganhyperoxyd, das mangansaure Kali, Baryumhyperoxyd und das Kupferoxyd aus.

Das Bleihyperoxyd wirkt langsam und in demselben finden wir gleichsam den Uebergang zu den Erscheinungen, die sich bei der Gegenwart von verschiedenen organischen Substanzen zeigen. Wenn man zu einer verdünnten Lösung von Pyrogallussäure eine kleine Quantität von Bleihyperoxyd hinzugiebt,

*) Journal für praktische Chemie 71, 325.

so nimmt die Lösung erst nach einigen Stunden eine bräunliche Färbung an und diese zeigt sich vorzüglich unmittelbar über dem am Boden des Glases liegenden Bleihyperoxyd. Läfst man eine derartige Lösung einige Tage stehen, so färbt sie sich durch und durch hellbraun, zumal bei häufigem Umschütteln. Wenn man dann die Lösung vom Bodensatz abgiefst und diesen unter dem Mikroscope untersucht, so beobachtet man zwischen den amorphen Partikeln des Bleihyperoxyds kleine gelblich gefärbte haarförmige Nadeln. Diese Beobachtung belehrt uns schon augenblicklich, dafs wir es hier bei der Oxydation der Pyrogallussäure neben der dunklen Färbung der Lösung mit noch einem anderen Oxydationsproducte zu thun haben, das sich durch grofse Unlöslichkeit in Wasser auszeichnet.

Vertauschen wir bei diesem Versuche das Bleihyperoxyd mit einer Lösung von Gummi, mit einem Malzauszuge, mit Weintraubensaft, Blut, Blutfarbstoff, Speichel, so erfolgen nach und nach dieselben Erscheinungen.

Bei Gegenwart der genannten Substanzen nimmt eine verdünnte Lösung von Pyrogallussäure nach und nach eine rein weingelbe oder auch dunklere Farbe an, und scheidet in der Ruhe bald an der Oberfläche der Lösung, bald an den Seitenwänden des Glases, bald am Boden kleine gelbe oder orangegelbe haarförmige Nadeln aus, während die Lösung durchaus klar bleibt. Wie schnell diese Ausscheidung der Krystalle erfolgt, hängt von der Concentration der angewandten Lösungen und von dem Zutritt der Luft ab.

Am Leichtesten erhält man diese Reaction, meinen bisherigen Erfahrungen nach, unter Anwendung von Gummi arabicum.

Läfst man zum Beispiel in eine verdünnte Lösung von Pyrogallussäure einzelne Körner von Gummi arabicum hineinfallen, so bemerkt man bald, dafs sich die Gummistücke mit

einer mehr oder weniger dunkelbraunen Zone umgeben, die sich nach oben hin nur wenig mittheilt. Hier erfolgt die Einwirkung des Gummi arabicum zu heftig, daher die dunkelbraune Farbe, und aus diesen Lösungen scheiden sich auch wenige Krystalle aus.

Besser ist es deswegen, zu einer Lösung von Gummi arabicum die Pyrogallussäure hinzuzugeben, die sich augenblicklich auflöst. Unter Anwendung von 50 CC. Wasser mit 1 pC. Gummi und 0,2 pC. Pyrogallussäure tritt fast augenblicklich eine gelbliche Farbe der Lösung ein und schon nach wenigen Stunden ist die Ausscheidung der krystallinischen Nadeln mit blofsem Auge bemerkbar, während die Lösung sich immer dunkler färbt.

Bevor wir diese Erscheinungen weiter verfolgen, müssen wir erst die Eigenschaften der sich bildenden und ausscheidenden Nadeln näher kennen lernen.

Wie schon gesagt, zeichnen sich diese haarförmigen Nadeln durch grofse Unlöslichkeit in Wasser von gewöhnlicher Temperatur aus, dagegen sind sie viel leichter in Alkohol und in Chloroform löslich. Unter Mithülfe von Wärme lösen sie sich viel leichter auf, und hierin besitzen wir ein einfaches Mittel, um die Krystalle in reinem Zustande darzustellen. Die reinen Nadeln besitzen eine schöne Broncefarbe und Glanz, der sich an der Luft nicht verändert. Eine bestimmte krystallographische Form an diesen haarförmigen Nadeln zu erkennen, war bisher noch unmöglich. Erfolgt die Ausscheidung derselben bei völliger Ruhe recht langsam, so ist es interessant, diese Bildungen unter dem Mikroscope zu beobachten. Sie erscheinen dann nämlich, ja hin und wieder auch selbst dem unbewaffneten Auge, als kleine büschelförmige Massen, die nach unten hin zu einer dichteren Spitze sich vereinigen. Mit Hülfe des Mikroscops erkennt man dann, dafs die haarförmigen büschelartigen Ausscheidungen wie von einem Punkte

ausgehen, wobei sich der untere Theil kelchförmig gebildet hat, aus dem lange Büschel herauswachsen. Es gelingt auch oft genug, diese sogenannten Kelche von den Büscheln isolirt zu beobachten.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten dieser Krystalle gegen verdünnte Lösungen von caustischen oder kohlensauren Alkalien. Hat man nämlich eine Lösung der Krystalle in Wasser, Alkohol oder Chloroform und setzt dazu tropfenweise eine verdünnte Lösung eines Alkali's, am einfachsten Ammoniak, so färbt sich die Lösung fast augenblicklich intensiv blau. Diese Farbe hält aber nicht lange, nach und nach geht sie in eine grünliche und dann in eine dunkelgelbe über. Aus einer solchen Lösung erhält man durch Abdampfen nur einen amorphen Rückstand. Zur Hervorrufung dieser blauen Farbe sind die geringsten Spuren dieses Körpers hinreichend, und somit besitzen wir in dieser Farbenerscheinung eine ausgezeichnet empfindliche Reaction, nicht allein um Spuren dieser Verbindung nachzuweisen, sondern um sie auch auf ihre Reinheit zu prüfen. So lange nämlich diese Verbindung noch mit Spuren von Pyrogallussäure oder mit anderen Zersetzungsproducten derselben verunreinigt ist, tritt auf Zusatz von verdünntem Ammoniak keine blaue Farbe ein, sondern eine mehr oder weniger bräunliche.

Wir besitzen somit zum Nachweis dieses Körpers zwei charakteristische Erscheinungen, nämlich die unter dem Mikroscope und zweitens die mit Alkalien, am einfachsten mit verdünntem Ammoniak. Beide Reactionen vereinigte ich so viel als möglich bei allen verschiedenen Versuchen.

Zu den meisten Versuchen benutzte ich Probircylinder von 20 CC. Inhalt mit eingeriebenem Glasstöpsel. In solche brachte ich die zu prüfenden Substanzen zusammen, und wenn nach einiger Zeit die Reaction festgestellt werden sollte, so wurde zuerst die Lösung vorsichtig in einen anderen Probir-

cylinder so viel als möglich übergegossen, alsdann eine kleine Probe des unbedeutenden Rückstandes unter dem Mikroscope untersucht. Einerlei, wie hierbei das Ergebnifs war, wurde der Probircylinder mehrere Male mit Wasser ausgespült und danach 1 CC. Wasser hineingegeben. Wurde nun durch Hinzugabe eines Tropfens verdünnten Ammoniaks eine mehr oder weniger intensive blaue Färbung hervorgerufen, so bestätigte diefs die Beobachtung unter dem Mikroscope.

Diese Reaction ist besonders wichtig, um sich in Niederschlägen von der Gegenwart dieses Körpers zu überzeugen. So zum Beispiel bei dem oben erwähnten Versuche mit Bleihyperoxyd. Hat man nämlich den schweren schwarzen Bodensatz im Probircylinder durch Absitzenlassen mit Wasser ausgewaschen, so erhält man auf Zugabe von sehr verdünntem Ammoniak eine prächtig blaue Farbe.

An der Luft verändert sich diese Verbindung nicht, bei höherer Temperatur schmilzt sie und sublimirt zum Theil unter Hinterlassung von etwas Kohle, wodurch sie an Alizarin erinnert. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit prächtiger carmoisinrother Farbe auf.

Fassen wir die aufgeführten Eigenschaften dieses Körpers zusammen, so entsprechen dieselben vollständig dem Oxydationsproducte der Pyrogallussäure, das von Aimé Girard unter dem Namen *Purpurogallin* *) beschrieben worden ist.

Girard erhielt diesen Körper durch Einwirkung von salpetersaurem Silberoxyd auf Pyrogallussäure, oder auch durch andere Oxydationsmittel, am Besten unter Anwendung von mangansaurem Kali mit Schwefelsäure bei gelinder Wärme.

Zu den angeführten Eigenschaften des Purpurogallins mufs ich noch hinzufügen, dafs es, ebenso wie die Pyrogallussäure, die Trommer'sche Kupferreaction giebt. Versetzt

---

*) Zeitschrift für Chemie 1870, 86.

man eine Lösnng von Purpurogallin mit einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, so erhält man einen violettrothen Niederschlag, der durch Kochen eine dunklere Farbe annimmt. Behandelt man diesen Niederschlag mit Kalilösung, so löst er sich mit dunkler Farbe auf und nach dem Erhitzen erfolgt eine Ausscheidung von Kupferoxydul. Verdünnte wie concentrirte Salzsäure sind selbst beim Kochen ohne Einwirkung auf diesen Körper. Concentrirte Salpetersäure wirkt energischer; denn behandelt man das an der Luft getrocknete Purpurogallin mit derselben, so färbt sie sich zuerst schwach rosa, bald nimmt die Färbung zu, wird orange, um schliefslich in eine rein gelbe Farbe überzugehen. Unter Mithülfe von Wärme erfolgt diese Zersetzung viel rascher.

Für meine Untersuchungen war die Feststellung des Factums dieser Oxydationserscheinungen durch eine Reihe so verschiedener Körper von gröfster Wichtigkeit, und ich hoffe, dafs Physiologen von Fach an diese Thatsache anknüpfend neue Gesichtspunkte für die Bedeutung des Blutes im thierischen Organismus, wie für die Bedeutung des Gummi im Pflanzenreiche erhalten. Durch dieses gleichartige Verhalten einer Blut- und einer Gummilösung zur Guajactinctur und zur Lösung von Pyrogallussäure sind wir meiner Ansicht nach berechtigt, beiden Substanzen eine ähnliche Function zuzuschreiben. Beide sind Sauerstoffträger und veranlassen hierdurch die mannigfaltigsten Oxydationsprocesse, wobei sie aber auch zugleich bestimmte Veränderungen erleiden. Was das Blut im Thierreich, das ist das Gummi im Pflanzenreich. Mir kommt es aber nicht zu, diese Parallele weiterzuführen, zumal da in dieser Richtung hin erst weitere Versuche ausgeführt werden müssen.

Kehren wir aber wieder zu den Oxydationserscheinungen der Pyrogallussäure zurück, so verdient hervorgehoben zu werden, dafs eine Gummilösung, ebenso wie sie durch Kochen

die Eigenschaft eine Guajactinctur zu bläuen nicht verliert, auch nicht die Einwirkung auf die Pyrogallussäure einbüfst, nur erfolgen beide Reactionen viel langsamer.

Anders ist es, wenn man das Gummi arabicum nach der Vorschrift von Neubauer *) durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure zu reinigen versucht. Ein so dargestelltes Gummi enthält meinen Erfahrungen nach immer Spuren von Chlor, die sich in den Lösungen durch Silberlösung nachweisen lassen, und ist nicht allein einer Lösung von Pyrogallussäure gegenüber indifferent, sondern bläut auch die Guajactinctur nicht.

In einem Versuche, der in dieser Hinsicht ausgeführt wurde, stand die Lösung mehrere Monate ohne Abscheidung der geringsten Spuren von Purpurogallin. Die Lösung nahm nach und nach eine rein weingelbe Farbe an, es schied sich aber nichts aus. Schliefslich stellten sich in der Lösung Schimmelbildungen ein und hierbei erfolgten zugleich unbedeutende Ausscheidungen von Purpurogallin und zwar eingelagert zwischen den Schimmelfäden.

Diese Beobachtung scheint mir von Bedeutung, denn hier finden wir, dafs mit dem Eintritt des Vegetationsprocesses als secundäre Erscheinung sich der Oxydationsprocefs einstellt.

In der Folge hoffe ich, noch auf andere ähnliche Erscheinungen aufmerksam machen zu können.

Wendet man dagegen zur Reinigung des Gummi arabicum Essigsäure an, so erhält man ein Gummi, das auf Pyrogallussäure wie das ungereinigte einwirkt.

Von besonderem Interesse schien es mir, dafs ein Malzauszug, wie wir ihn nach den Angaben von Schönbein zum Nachweis der kleinsten Mengen von Wasserstoffhyperoxyd bereiten, dieselbe Bildung von Purpurogallin hervorruft.

---

*) Diese Annalen **102**, 105.

Um diese Erscheinungen beobachten zu können, hat man nur nöthig, zu einigen Cubikcentimetern eines Malzauszuges Spuren von Pyrogallussäure hinzuzugeben. Die Lösung nimmt bald eine dunklere Farbe an, und nach einiger Zeit, oft erst nach einigen Tagen, scheiden sich in reichlichster Menge die haarförmigen Nadeln des Purpurogallins ab.

Auf diese Erscheinung hin glaube ich, dafs die wirksame Substanz im Malzauszuge, um Wasserstoffhyperoxyd nachzuweisen, im Gehalte an Gummi zu suchen ist. Hierfür spricht auch noch die Thatsache, dafs ein Malzauszug, zu dem man einige Tropfen Chloroform hinzugefügt hat, sich ohne Veränderung und ohne Einflufs auf seine Empfindlichkeit für Wasserstoffhyperoxyd Monate lang aufbewahren läfst. Hierdurch ist man der jedesmaligen Darstellung vom frischen Malzauszug zu Prüfungen auf Wasserstoffhyperoxyd überhoben; denn, wie bekannt, mit dem Eintritt der freiwilligen Zersetzung nimmt die Empfindlichkeit des Malzauszuges ab, um schliefslich gänzlich aufzuhören.

Bezüglich der Erscheinungen unter Anwendung von Blut ist noch Folgendes zu erwähnen. Frisches Blut wirkt energischer und schneller als altes Blut. Eine Blutlösung, die so verdünnt ist, dafs man sich von der Gegenwart des Blutes nur durch die so überaus empfindliche Guajacreaction überzeugen kann, natürlich unter Anwendung von Terpentinöl, wirkt in ähnlicher Weise, nur langsam. Wendet man frisches Blut an, nämlich 2 CC. Blut zu 200 CC. Wasser mit 0,5 pC. Pyrogallussäure, so entsteht nach einigen Augenblicken in der Lösung ein lichter Niederschlag, der unter dem Mikroscope durchaus amorph erscheint. Die Lösung farbt sich dunkler, der Niederschlag wird eben so dunkler und schon nach 24 Stunden sind deutliche Ausscheidungen von Purpurogallin bemerkbar, was vorzüglich davon abhängt, ob man die Flüssigkeit häufiger geschüttelt hat, oder nicht. Untersucht man

nun einen Theil dieser trüben Flüssigkeit, so erhält man durch Filtration eine klare, stark gelb gefärbte Lösung, die durch Zusatz von Ammoniak eine dunkelbraune Farbe annimmt. Wascht man den Rückstand auf dem Filter mit Wasser aus, so erhält man erst eine Lösung von gelber Farbe, die auf Zusatz von Ammoniak eine schmutzig braune Farbe annimmt; doch bald darauf folgen solche Lösungen, die die blaue Reaction mit Ammoniak geben. Der dunkelbraune Rückstand auf dem Filter giebt nach dem Auswaschen und Trocknen und nach bekannter Behandlung mit Essigsäure und Salmiak die schönsten Häminkrystalle.

Bei dieser überaus grofsen Oxydationsfähigkeit der Pyrogallussäure wäre es ja aber denkbar, dafs alle Substanzen in auflöslichem Zustande eine Einwirkung auf sie ausüben könnten. Dem ist aber nicht so, denn nach meinen Erfahrungen bildet sich in den Lösungen von Pyrogallussäure kein Purpurogallin bei Gegenwart von Rohrzucker, Traubenzucker, Stärke und von thierischen Flüssigkeiten, Pepsin und Harn. In Bezug der Albumine und der leimgebenden Lösungen sind meine Versuche noch nicht abgeschlossen.

Nach diesen Versuchen lag es auf der Hand, noch das Verhalten der ozonisirten Oele gegen Pyrogallussäure zu versuchen, und zwar am Besten und Einfachsten mit dem Repräsentanten derselben, dem Terpentinöl. Hierzu mufs ich zuerst auf die von Schönbein *) im Jahre 1860 mitgetheilten Thatsachen zurückgehen, indem ich seine Worte aufführe: „Der im ozonisirten Terpentinöl vorhandene übertragbare Sauerstoff befindet sich, meinen früheren Angaben gemäfs, ebenfalls im ⊕ Zustand, und meine Versuche zeigen, dafs dieses Oel, wie reichlich es auch mit ⊕ beladen sein mag, die damit vermischte oder geschüttelte Brenzgallussäure-

*) Journal für praktische Chemie **81**, 5.

lösung nicht merklich zerstört, d. h. färbt und unter diesen Umständen auch nicht seines positiv-activen Sauerstoffs beraubt wird."

Diese Angabe Schönbein's kann ich nicht nur nicht bestätigen, sondern gerade im Gegentheil nach meinen Erfahrungen giebt es keinen so schönen Beweis und Beleg für die Oxydationserscheinungen der Pyrogallussäure, als gerade das Verhalten derselben zum ozonisirten Terpentinöl.

Bringt man in einer Flasche mit Glasstöpsel ozonisirtes Terpentinöl mit Pyrogallussäure im trockenen Zustande zusammen und setzt die Flasche dem directen Sonnenlichte aus, so färbt sich sehr bald das Oel stärker gelb. Von der Pyrogallussäure wird aber wenig aufgelöst, sie erleidet jedoch eine Veränderung, indem nach und nach ihre Farbe eine dunklere wird und schliefslich geht sie in eine braune harzartige Masse über, die an den Wänden des Glases fest ansitzt. Schüttelt man ein solches Terpentinöl mit stark verdünntem Ammoniak, so erhält man eine hellbraun gefärbte Lösung.

Anders sind die Erscheinungen unter Anwendung von Pyrogallussäurelösung.

Schüttelt man in einer Flasche mit eingeriebenem Glasstöpsel Terpentinöl mit einer Lösung von Pyrogallussäure, so findet fast augenblicklich eine Reaction statt, die man am Deutlichsten bemerkt, wenn nach wenigen Augenblicken der Ruhe beide Flüssigkeiten sich trennen. Die untere Flüssigkeit, das Wasser, hat eine bräunliche oder auch rosarothe Farbe angenommen, während das Terpentinöl, wenn es schon vor dem Versuche eine gelbliche Farbe hatte, jetzt viel stärker gelb gefärbt ist. Wiederholt man das Schütteln und Abstehenlassen der Flüssigkeiten einige Male, so bemerkt man bald, dafs die Farbennüancen der Flüssigkeiten sich nicht mehr ändern. Jetzt läfst man die Lösungen sich vollständig trennen, giefst dann das Terpentinöl vorsichtig ab und ersetzt es durch

frisches. Man schüttelt wieder und bemerkt, dafs das Wasser sich dunkler färbt, während das Terpentinöl nun wieder die intensivere gelbe Färbung annimmt. Nach einiger Zeit mufs man wieder das Oel abgiefsen, durch neues ersetzen und so weiter.

Aus diesen Farbenerscheinungen müssen wir folgern, dafs hier eine Einwirkung des Terpentinöls auf die Pyrogallussäure stattfinden mufs. Welcher Art dieselbe aber ist, erkennen wir erst dann, wenn wir eine kleine Quantität des von der Lösung abgegossenen Terpentinöls in einem Probircylinder mit Wasser und einigen Tropfen Ammoniak schütteln. Das Wasser färbt sich blau, freilich auch nur vorübergehend, um dann eine schmutzig grüne und schliefslich eine gelbe Farbe anzunehmen.

Auf diese Reactionserscheinungen hin sind wir berechtigt, zu behaupten, dafs sich bei der Einwirkung des ozonisirten Terpentinöls auf die Pyrogallussäurelösung Purpurogallin bildet, das von dem Oele aufgelöst wird, während im Wasser neben der unzersetzten Säure noch die anderen Spaltungsproducte der Säure zurückbleiben.

In der blauen Färbung des mit Wasser geschüttelten Terpentinöls nach Zusatz von Ammoniak besitzen wir auch gleich ein einfaches Mittel, um den Punkt festzustellen, wann in einem Versuche alle Pyrogallussäure durch das Terpentinöl zerlegt ist.

Das Purpurogallin aus solchen Lösungen in Terpentinöl abzuscheiden, ist mir noch nicht gelungen. Unterwirft man solche Lösungen der Destillation, so gehen mit den Dämpfen des Oels Spuren von neuen Zersetzungsproducten des Purpurogallins über, indem das Destillat gelblich gefärbt erscheint und auf Zusatz von Wasser und Ammoniak eine braungelbe Farbe annimmt. Eben so verhält sich der Rückstand in der Retorte.

Das mehr oder weniger dunkelroth gefärbte Wasser reagirt sauer und enthält eine Reihe von Oxydationsproducten, die noch nicht näher untersucht worden sind. Einige derselben sind flüchtig und besitzen einen durchdringenden eigenthümlichen Geruch, der an Phenol und Anilin erinnert. Ferner giebt dieses Wasser in ausgezeichnetstem Grade die Trommer'sche Kupferreaction.

Ob ich diese Zersetzungsproducte der Pyrogallussäure unter Anwendung von Terpentinöl noch weiter verfolgen werde, mufs ich dahingestellt sein lassen, und würde mich deswegen sehr freuen, wenn diese Untersuchungen von anderer Seite her in einem europäischen Laboratorium mit anderen Mitteln, als mir hier zu Gebote stehen, aufgenommen werden würden.

Wie diese eben angeführten Thatsachen in offenbarem Widerspruch mit den sonst so sorgfältigen Beobachtungen von Schönbein stehen, so gilt dasselbe auch in Bezug der Angabe, dafs Wasserstoffhyperoxyd neben Pyrogallussäure bestehen kann, und dafs sich bei der Oxydation einer mit concentrirter Natronlauge versetzten Pyrogallussäurelösung Wasserstoffhyperoxyd in der Flüssigkeit bilden soll, das durch verschiedene Reactionserscheinungen nachgewiesen werden kann.

Diese Angaben kann ich nicht bestätigen. Setzt man zu einer Lösung von Wasserstoffhyperoxyd, erhalten durch Schütteln von Zink mit Wasser, die bei der Prüfung mit Guajactinctur und Malzauszug eine intensive blaue Farbe giebt, Spuren von Pyrogallussäure hinzu, so tritt diese Reaction nicht mehr ein.

Ferner schüttelt man Wasser mit Zink nach einem Zusatz von Spuren von Pyrogallussäure, so bildet sich kein Wasserstoffhyperoxyd, oder wenn es sich bilden sollte, so ist dasselbe nur als Uebergangsstufe zur Oxydation der

Pyrogallussäure anzusehen. Eine solche Lösung färbt sich auch hellbraun und später ganz dunkelbraun, wobei sich schliefslich ein schwarzer amorpher Niederschlag absondert. Aehnliche Erscheinungen finden wir bei der Einwirkung des Manganhyperoxyds auf eine Pyrogallussäurelösung.

Hieran reiht sich noch die Bemerkung, dafs wenn man Lösungen von Pyrogallussäure in Wasser, oder in Wasser mit einem Zusatz von entweder Kalilösung oder Gummi, in grofsen Glaskolben der Einwirkung der Luft, am Besten bei Sonnenbeleuchtung, aussetzt und zugleich Streifen Ozonpapier hineinhängt, sich schon nach wenigen Stunden die deutlichste Ozonreaction wahrnehmen läfst. Zuerst tritt die Färbung des Ozonpapiers bei der mit Kalilösung versetzten Pyrogallussäure auf, dann bei der mit Gummi und zuletzt bei der reinen Säure.

Indem ich hiermit diese Mittheilungen abbreche, behalte ich mir den ferneren Verfolg dieser Oxydationserscheinungen vor, indem sich in denselben ein grofses Feld neuer Beobachtungen eröffnet und aufserdem dieselben im nächsten Zusammenhange mit meinen in den letzten Jahren veröffentlichten Studien über Ozon, Wasserstoffhyperoxyd und salpetrigsaures Ammoniak stehen.

Gleichsam als Nachschrift mufs ich noch in wenigen Worten hinzufügen, dafs sich hin und wieder aus Auflösungen von Pyrogallussäure nach Tage langem Stehen auch Spuren von Purpurogallin ausscheiden können, ohne dafs die Lösungen dabei eine intensivere dunklere Farbe annehmen. Woher diese Erscheinung rühren kann, ob von kleinen Verunreinigungen der Säure an und für sich, oder von Spuren organischer Substanzen aus dem Wasser oder aus der Luft, vermag ich nicht zu entscheiden. Ich hoffe aber durch neue Reihen von Versuchen diese Bemerkung auch zur Entscheidung bringen zu können.

Diese unmittelbare Ausscheidung des Purpurogallins ist aber immer so unbedeutend, dafs sie sich gar nicht mit den Bildungen unter Anwendung der oben genannten Substanzen vergleichen läfst. Wo es sich aber um den Nachweis von minimalen Einwirkungen handelt, da ist es immer gut, parallele Versuche anzustellen.

Beiträge zur Geschichte des Orcins;

von *J. Stenhouse* *).

Ueber Chlor- und Bromsubstitutionsproducte des Orcins **).

Die Einwirkung des Chlors auf Orcin wurde von Schunk ***) und später von mir †) untersucht. Wir erhielten beide mehr oder weniger krystallinische Producte verunreinigt mit einer braunen harzigen Substanz, von welcher die Krystalle nicht befreit werden konnten. Im Jahre 1864 erhielt de Luynes ††) durch Einwirkung von chlorsaurem

*) Aus Proceedings of the Royal Society Nr. 131, 1871 vom Verf. mitgetheilt.

**) Eine vorläufige Notiz über einige der in dieser Abhandlung beschriebenen Körper erschien in Zeitschrift für Chemie 1871, 229 und Chem. News 23, 230.

***) Diese Annalen 54, 271.

†) Daselbst 68, 97.

††) Diese Annalen 130, 34 und Kekulé's Benzolderivate 388 (Lehrbuch 3, 137).

Kali und Salzsäure auf Orcin eine krystallinische Substanz, die er für Trichlororcin, $C_7H_5Cl_3O_2$, ansah, in Kekulé's „Benzolderivate“ ist der Schmelzpunkt derselben zu 159° angegeben.

Chlororcine.

Pentachlororcin, $C_7H_3Cl_5O_2$. — Diese Verbindung erhält man durch Einwirkung von Chlor auf Orcin, wenn das Chlor im Ueberschufs gehalten wird; um diefs zu erreichen, wurde in zweierlei Art verfahren, Orcin wurde entweder mit Chlorhydrat oder mit einer Mischung von chlorsaurem Kali und Salzsäure zusammengebracht.

Wenn man einem Brei von Chlorhydrat und Wasser eine mäfsig concentrirte wässerige Lösung von Orcin zusetzt, so nimmt die Lösung eine beim Umschütteln sofort wieder verschwindende Purpurfärbung an. Mit dem Zusatz von Orcin wurde fortgefahren, bis nahezu alles Chlorhydrat verbraucht war, doch läfst man zweckmäfsig das letztere etwas im Ueberschufs, da man dann ein reineres Product erhält; auch ist es räthlich, der Mischung gestofsenes Eis zuzusetzen, um Zersetzung und Verlust von Chlorhydrat in Folge der Reactionswärme zu vermeiden. Die farblose oder blafsgelbe Lösung scheidet beim Stehen das rohe Pentachlororcin krystallinisch aus.

Gröfsere Mengen von Pentachlororcin stellt man leichter dar mit chlorsaurem Kali und Salzsäure in folgendem Verhältnifs: 4 Th. gepulvertes chlorsaures Kali, 2 Th. Orcin in 7 Th. Salzsäure gelöst und 35 Th. Salzsäure von 1,17 spec. Gewicht. Man giebt die Salzsäure in ein grofses Becherglas, das in kaltem Wasser steht, und setzt abwechselnd das chlorsaure Kali und die Orcinlösung in kleinen Portionen zu, so dafs das chlorsaure Salz immer im Ueberschufs bleibt und die Flüssigkeit nicht zu heifs wird. Bei Zusatz der Orcinlösung entsteht auch hier vorübergehend die Purpurfärbung, wie bei

Anwendung von Chlorhydrat. Die Salzsäure mufs concentrirt sein, sonst erhält man ein mit einem zähen Oel stark verunreinigtes Product. Nach 12 bis 20 Stunden sammelt man das krystallisirte Chlororcin und wascht es mit einer kleinen Menge Wasser. Mit Chlorhydrat liefert das Orcin nahezu sein doppeltes Gewicht an rohem Chlororcin, mit chlorsaurem Kali und Salzsäure etwa 150 pC. seines Gewichts.

Um das nach dem einen oder dem anderen Verfahren erhaltene rohe Chlororcin zu reinigen, wurde es nach dem Trocknen in viel Schwefelkohlenstoff (8 Vol.) gelöst, filtrirt und durch Destillation eingeengt (auf die Hälfte). Beim Stehen krystallisirte diese concentrirte Lösung gewöhnlich, doch bildet das Chlororcin sehr leicht, namentlich im unreinen Zustand, übersättigte Lösungen; manchmal krystallisirte es erst beim Umrühren oder nach Zusatz eines Krystalls von Chlororcin, dann aber momentan und oft mit so beträchtlicher Wärmeentwickelung, dafs der Schwefelkohlenstoff ins Sieden kam. Nach zwei bis drei Krystallisationen ist es vollkommen rein.

Aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt das Pentachlororcin in grofsen farblosen Prismen, die bei 120,5° schmelzen; es ist mäfsig löslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol, leicht in Aether. In kaltem Alkohol ist es etwas löslich; bei längerem Kochen mit Alkohol erleidet es eine Veränderung, die ich noch nicht näher untersucht habe; durch Wasser wurde aus der gekochten alkoholischen Lösung ein Oel gefällt, welches erst, nachdem es mehrere Tage in einer flachen Schale der Luft ausgesetzt war, zum Krystallisiren kam. In Wasser löst sich das Pentachlororcin nur sehr wenig auf, doch theilt es demselben einen höchst unangenehmen und anhaltenden bitteren metallischen Geschmack mit. Beim Sieden mit Wasser wird es zersetzt, und mit den Wasserdämpfen destilliren zwei Zersetzungsproducte, ein öliges und ein krystallinisches; der ölige Körper hat einen

eigenthümlichen an Chlorpikrin erinnernden Geruch; der feste krystallisirt in Nadeln und ist identisch mit dem unten beschriebenen Trichlororcin. Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird das Pentachlororcin unter Schwärzung und Salzsäureentwickelung zersetzt. In Salpetersäure löst es sich beim Erwärmen und krystallisirt beim Erkalten unverändert wieder aus; auch durch Wasser wird es aus der salpetersauren Lösung gefällt. Bei langem Kochen mit Salpetersäure wird es unter Entwickelung salpetriger Dämpfe zersetzt.

Analyse des Pentachlororcins.

I. 0,901 Grm. gaben 0,937 Kohlensäure und 0,096 Wasser.

II. 0,196 Grm. gaben 0,473 Chlorsilber.

III. 0,360 Grm. gaben 0,871 Chlorsilber.

IV. 0,229 Grm. gaben 0,555 Chlorsilber.

V. 0,202 Grm. gaben 0,488 Chlorsilber.

	Theorie		Gefunden					
			I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel
C_7	84	28,33	28,36	—	—	—	—	28,36
H_3	3	1,01	1,18	—	—	—	—	1,18
Cl_5	177,5	59,87	—	59,70	59,85	59,96	59,75	59,82
O_2	32	10,79	—	—	—	—	—	—
	296,5	100,00.						

V. war mit chlorsaurem Kali und Salzsäure, I., II., III., IV. mit Chlorhydrat dargestellt; die Substanz war unter der Luftpumpe getrocknet.

Trichlororcin, $C_7H_5Cl_3O_2$. — Wenn man Pentachlororcin mit Jodwasserstoffsäure bei 100° erhitzt, so wird es zersetzt; es entsteht Trichlororcin und Jod wird frei. Um ein reines Product zu erhalten verfährt man am Besten der Art, dafs man das Pentachlororcin nach und nach in kleinen Portionen zu einer Mischung von amorphem Phosphor und Jodwasserstoffsäure von 8 bis 10 pC. Jodgehalt giebt; vor jedem neuen Zusatz digerirt man, bis das freigewordene Jod wieder in Jodwasserstoffsäure verwandelt ist. Wenn alles Pentachlororcin eingetragen ist, setzt man die Digestion noch fort, bis das Trichlororcin, das sich als Oelschicht am Boden absondert,

farblos geworden ist. Das Oel erstarrt beim Erkalten; man löst es dann in wenig Weingeist, filtrirt den überschüssigen amorphen Phosphor ab und fällt die alkoholische Lösung durch Wasser. Man erhält so etwa 75 pC. vom Gewicht des Pentachlororcins an rohem Product. Durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus siedendem und mit Essigsäure schwach angesäuertem Wasser wird es vollkommen rein. War das angewendete Pentachlororcin nicht ganz rein, so ist das Rohproduct mehr oder weniger gefärbt und läfst sich dann nur sehr schwer reinigen, da die färbende Materie demselben sehr hartnäckig anhängt und nur durch mehrfaches Umkrystallisiren abwechselnd aus Benzol und Petroleumöl und schliefslich aus Wasser entfernt werden kann. Das Trichlororcin schmilzt unter siedendem Wasser zu einem Oel; es ist in heifsem Wasser mäfsig löslich und krystallisirt beim Erkalten fast vollständig wieder aus in langen farblosen durchsichtigen Nadeln, die an der Luft weifs und undurchsichtig werden. In Schwefelkohlenstoff ist es nur wenig löslich, ziemlich in Petroleumöl, fast mehr noch in Benzol und äufserst leicht löslich in Aether und Alkohol. Auch in siedendem Eisessig löst es sich und krystallisirt daraus in dünnen durchsichtigen Platten, die auf Wasserzusatz weifs und undurchsichtig werden. Es schmilzt bei 123°; beträchtlich stärker erhitzt schwärzt es sich und entwickelt Salzsäure, selbst unter vermindertem Druck; es läfst sich daher auch im luftleeren Raum nicht destilliren, leicht aber geht es mit Wasserdämpfen über. Erhitzt man es mit mäfsig concentrirter Jodwasserstoffsäure und Phosphor mehrere Stunden bei 180°, so wird es in Orcin zurückverwandelt, welches man der Lösung durch Schütteln mit Aether entziehen kann. Setzt man alkoholisches Ammoniak zu einer alkoholischen Lösung von Trichlororcin, so entsteht ein weifser krystallinischer Niederschlag, der in Wasser und Alkohol nur wenig löslich ist. Wird diese Ver-

bindung in einem grofsen Ueberschufs verdünnten Ammoniakwassers gelöst und in einem geschlossenen Gefäfs bei gewöhnlicher Temperatur mit metallischem Zink behandelt, so erhält man eine farblose Lösung; der Luft ausgesetzt nimmt diese eine schön blaue Farbe an, welche durch Säuren in Roth übergeht. Diese Verbindung ist noch näher zu untersuchen.

Analyse des Trichlororcins.

I. 0,257 Grm. gaben 0,486 Chlorsilber.

II. 0,302 Grm. gaben 0,572 Chlorsilber.

III. 0,216 Grm. gaben 0,293 Kohlensäure und 0,046 Wasser.

	Theorie		Gefunden			
			I.	II.	III.	Mittel
C_7	84	36,93	—	—	37,00	37,00
H_5	5	2,20	—	—	2,37	2,37
Cl_3	106,5	46,81	46,78	46,86	—	46,82
O_2	32	14,06	—	—	—	—
	227,5	100,00				

I. aus Pentachlororcin, das mittelst Chlorhydrat dargestellt war, II. und III. aus Pentachlororcin, das mit chlorsaurem Kali und Salzsäure bereitet war. Die Substanz war im Vacuum getrocknet.

Dieses Trichlororcin weicht also im Schmelzpunkt und anderen Eigenschaften beträchtlich von demjenigen ab, welches de Luynes a. a. O. durch chlorsaures Kali und Salzsäure aus Orcin erhalten haben will. Ueberdiefs ist es mir trotz vieler Versuche und mannigfacher Abänderung der Gewichtsverhältnisse der Materialien nicht gelungen, nach dem Verfahren von de Luynes Trichlororcin darzustellen; ausnahmslos wurde Pentachlororcin erhalten, das jedoch manchmal mit beträchtlichen Mengen eines zähen Oeles verunreinigt war. Das Trichlororcin von de Luynes mufs also mit dem meinigen entweder isomer sein oder es war keine reine Substanz.

Bromorcin.

Pentabromorcin, $C_7H_3Br_5O_2$. — Diese Verbindung bildet sich leicht durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf

Orcin. In eine Flasche mit Stopfen bringt man 7 Th. Brom und 200 Th. Wasser und setzt in kleinen Portionen unter fortwährendem Schütteln eine starke wässerige Lösung von 1 Th. Orcin zu. Man erhält einen gelben krystallinischen Körper, etwa 370 pC. vom Gewicht des Orcins betragend, den man wie die entsprechende Chlorverbindung durch wiederholte Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff reinigt. Er ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, mäfsig in Benzol und Schwefelkohlenstoff; aus letzterem kann er in sehr grofsen und fast farblosen durchsichtigen Krystallen erhalten werden. Er schmilzt bei 126° und scheint beim Kochen mit Wasser eine ähnliche Zersetzung zu erleiden wie das Pentachlororcin. Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt löst er sich allmälig auf und bei fortgesetztem Erhitzen entweichen reichlich Bromwasserstoff und Brom. Wie die entsprechende Chlorverbindung löst er sich in heifser Salpetersäure und krystallisirt beim Erkalten wieder heraus, doch wird er von derselben viel leichter zersetzt. Beim Kochen mit mäfsig starker Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor wird er sehr rasch zersetzt und wahrscheinlich als Orcin gelöst. Mit sehr schwacher Jodwasserstoffsäure von etwa 1 pC. Jodgehalt, bei Ueberschufs von amorphem Phosphor, geht die Zersetzung mehr allmälig von sich und man erhält ein schweres Oel, das beim Erkalten fest wird. Dieser Körper ist identisch mit dem Tribromorcin, welches von mir früher *) beschrieben und danach von Laurent und Gerhardt **), sowie von Lamparter ***) untersucht wurde.

Analyse des Pentabromorcins.

0,578 Grm. gaben 1,046 Bromsilber, entsprechend 77,00 pC. Brom; die Formel $C_7H_3Br_5O_2$ verlangt 77,07 pC.

---

*) Phil. Transactions 1848, 87.

) Ann. chim. phys. [3] **24, 317.

***) Diese Annalen **134**, 257.

Unterchlorigsäure-Pentachlororcin, $C_7H_4Cl_6O_3 = C_7H_3Cl_5O_2$, HClO. — Als ich versuchte, Orcin durch unterchlorigsauren Kalk und Salzsäure in Pentachlororcin überzuführen, erhielt ich eine weifse krystallinische Substanz, die jedoch kein Pentachlororcin war. Zur Darstellung derselben wird eine Lösung von 5 Th. Orcin in 4 Th. Salzsäure von 1,17 spec. Gewicht, die mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, nach und nach zu einer mäfsig starken klaren Lösung von unterchlorigsaurem Kalk gegeben, mit der Vorsicht, dafs letzterer stets im Ueberschufs bleibt. Die Flüssigkeit nimmt ein milchiges Aussehen an; wenn alles Orcin eingetragen, macht man mit Salzsäure stark sauer und läfst 24 Stunden stehen. In reichlicher Menge scheiden sich weifse Krystalle aus, die man sammelt, trocknet und durch Umkrystallisiren aus Benzol reinigt; in Schwefelkohlenstoff sind sie, abweichend vom Pentachlorbenzol, nur wenig löslich. Die reine Substanz krystallisirt in durchsichtigen Prismen von grofsem Zerstreuungsvermögen; sie ist sehr löslich in Aether, mäfsig in leichtem Petroleumöl, fast unlöslich in Wasser. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird sie zersetzt, es scheint sich jedoch dabei kein Trichlororcin zu bilden. In Alkohol ist sie sehr leicht löslich; aus der einige Zeit gekochten alkoholischen Lösung wird durch Wasser ein Oel gefällt, das nach mehrtägigem Stehen an der Luft fest wird. Wird die Substanz mit Wasser gekocht, so wird das Wasser milchig und es entwickeln sich stechende Dämpfe. In heifser Salpetersäure löst sich die Verbindung auf und krystallisirt beim Abkühlen wieder heraus; durch concentrirte Schwefelsäure wird sie beim Erhitzen zersetzt. Ihr Schmelzpunkt liegt beträchtlich höher, als der des Pentachlororcins, nämlich bei 140,5°. Die Analyse ergab folgende Resultate :

I. 0,272 Grm. gaben 0,240 Kohlensäure und 0,033 Wasser.

II. 0,274 Grm. gaben 0,242 Kohlensäure und 0,032 Wasser.

III. 0,257 Grm. gaben 0,633 Chlorsilber.
IV. 0,147 Grm. gaben 0,361 Chlorsilber.

	Theorie		Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	Mittel
C_7	84	24,07	24,06	24,08	—	—	24,07
H_4	4	1,15	1,31	1,34	—	—	1,32
Cl_6	213	61,03	—	—	60,94	60,75	60,85
O_3	48	13,75	—	—	—	—	—
	349	100,00.					

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_7H_4Cl_6O_3$; ich bezeichne die Verbindung einstweilen als Unterchlorigsäure-Pentachlororcin, $C_7H_3Cl_5O_2$, HClO, bis ihre Constitution durch genauere Untersuchung ihrer Zersetzungsproducte genügend aufgeklärt sein wird.

Chlorresorcin.

Pentachlorresorcin, $C_6HCl_5O_2$. — Diese Verbindung wird in der gleichen Weise erhalten wie das entsprechende Orcinderivat. Die Anwendung von Chlorhydrat zeigte sich nicht vortheilhaft, da die Ausbeute gering und das Product mit öligen Stoffen stark verunreinigt war. Bessere Resultate wurden mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erhalten. 5 Th. chlorsaures Kali und eine Lösung von 2 Th. Resorcin in 8 Th. Salzsäure werden in der beim Pentachlororcin angegebenen Weise allmälig zu 40 Th. Salzsäure gegeben; allzustarke Erwärmung ist durch Einstellen in kaltes Wasser zu verhüten. Das Gelingen der Operation erfordert mehr Sorgfalt als beim Pentachlororcin, auch ist die Ausbeute geringer, sie beträgt etwa 70 pC. vom Gewicht des Resorcins. Die beim Stehen sich ausscheidende Krystallmasse wird nach dem Abpressen der Mutterlauge mit viel Schwefelkohlenstoff gekocht; die überstehende wässerige Schicht entfernt man mittelst eines Scheidetrichters und destillirt den gröfseren Theil des Schwefelkohlenstoffs ab. Nach hinlänglicher Concentration krystallisirt das Chlorresorcin wasserfrei in glänzenden farb-

losen Platten oder flachen Prismen. Durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren wird es rein. Das Rohproduct scheint hauptsächlich aus einem Hydrat des Chlorresorcins zu bestehen; denn wenn man es mit wenig Schwefelkohlenstoff erhitzt und die Lösung rasch abfiltrirt, so scheiden sich kleine weiſse Krystallschuppen aus, die in Schwefelkohlenstoff nur wenig löslich sind, destillirt man dagegen die Schwefelkohlenstofflösung, um den Ueberschuſs des Lösungsmittels zu verjagen, so geht mit dem Schwefelkohlenstoff Wasser über und aus der genügend concentrirten Lösung scheidet sich nun die Substanz wasserfrei und in groſsen Krystallen aus. Das reine Pentachlorresorcin ist farblos und schmilzt bei 92,5°. Es ist in heiſsem Wasser mäſsig löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten, offenbar als Hydrat, in Form einer weiſsen undurchsichtigen Masse ab, ohne deutliche Krystalle zu bilden. In Schwefelkohlenstoff, Benzol und Petroleumöl ist es leicht löslich, noch leichter in Alkohol und Aether.

Analyse des Chlorresorcins.

I. 0,476 Grm. gaben 0,447 Kohlensäure und 0,020 Wasser.

II. 0,308 Grm. gaben 0,289 Kohlensäure und 0,013 Wasser.

III. 0,193 Grm. gaben 0,490 Chlorsilber.

IV. 0,259 Grm. gaben 0,659 Chlorsilber.

	Theorie		Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	Mittel
C_6	72	25,49	25,56	25,60	—	—	25,58
H	1	0,35	0,47	0,47	—	—	0,47
Cl_5	177,5	62,84	—	—	62,81	62,95	62,88
O_2	32	11,32	—	—	—	—	—
	282,5	100,00.					

Die Ergebnisse der Analyse stimmen sehr nahe zu der Formel des Pentachlorresorcins, $C_6HCl_5O_2$, welche etwas auffallende Formel überdieſs durch die Analyse der entsprechenden Bromverbindung bestätigt wird.

Bromresorcin.

Pentabromresorcin, $C_6HBr_5O_2$. — Diese Verbindung wird wie das entsprechende Orcinderivat durch Behandlung einer Resorcinlösung mit Brom und Wasser erhalten, doch ist es vortheilhaft, beträchtlich weniger Wasser (etwa ein Fünftel) anzuwenden und durch zeitweises Eintauchen in kaltes Wasser die Reaction zu mäfsigen. Durch zwei oder drei Krystallisationen aus Schwefelkohlenstoff wird die Substanz rein erhalten in Form grofser farbloser oder schwach gelbgefärbter prismatischer Krystalle. Das reine Pentabromresorcin schmilzt bei 113,5°; es ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol; aus der alkoholischen Lösung wird es durch Wasser gefällt; in heifsem Petroleumöl löst es sich auf und krystallisirt beim Erkalten zum gröfsten Theil wieder aus, in Benzol ist es auch kalt ziemlich löslich. Bei Behandlung mit Jodwasserstoffsäure erhält man eine farblose, in Nadeln krystallisirende Verbindung, wahrscheinlich Tribromresorcin.

Analyse des Pentabromresorcins.

I. 0,382 Grm. gaben 0,712 Bromsilber.

II. 0,292 Grm. gaben 0,544 Bromsilber.

	Theorie		Gefunden		
			I.	II.	Mittel
C_6	72	14,25	—	—	—
H	1	0,20	—	—	—
Br_5	400	79,21	79,30	79,27	79,28
O_2	32	6,34	—	—	—
	505	100,00.			

Bildungsweise und Zusammensetzung der beschriebenen Chlor- und Bromderivate des Resorcins, so wie der entsprechenden, diesen sehr ähnlichen Orcinderivate, Pentachlororcin, $C_7H_3Cl_5O_2$ und Pentabromorcin, $C_7H_3Br_5O_2$, ist mit Kekulé's Ansicht von der Constitution der Orcine nicht in Einklang zu bringen. Kekulé betrachtet diese als Dihydroxylderivate der Benzole; bei der Bildung des Pentabromresorcins werden

aber offenbar fünf Wasserstoffatome des Resorcins direct durch Brom ersetzt, und eines dieser Wasserstoffatome müfste doch nach Kekulé's Ansicht als Hydroxyl vorhanden sein.

Ein Versuch, eine dem oben beschriebenen Unterchlorigsäure-Pentachlororcin entsprechende Verbindung aus Resorcin durch Einwirkung von unterchlorigsaurem Kalk und Salzsäure darzustellen, führte nicht zu dem gewünschten Resultat. Das Product, ein sehr schmieriges Oel, wurde selbst nach wochenlangem Stehen nicht fest, und es gelang mir nicht, daraus irgend eine krystallinische Substanz zu erhalten.

Ueber Fucusol;

von *Demselben* *).

Gelegentlich der Beschreibung des Furfurols **) erwähnte ich eine mit dem Furfurol isomere Substanz, welche demselben in chemischen und physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich ist; nach ihrer Abstammung (sie war aus Fucus nodosus, Fucus vesiculosus, Fucus serratus erhalten worden) hatte ich dieselbe Fucusol genannt.

Ueber die Bildung des Furfurols weifs man nur wenig. Nach A. Gudkow ***) enthält die Kleie 15 bis 20 pC. einer eigenthümlichen Substanz, welche beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in einen bräunlichen süfsen Syrup verwandelt wird und bei der Destillation mit Schwefelsäure oder Salzsäure Fucusol liefert.

Fucusol.

Durch Auskochen von Seetang mit sehr verdünnter Schwefelsäure habe ich eine ähnliche Substanz erhalten, wie sie Gudkow aus Kleie dargestellt hat; beim Destilliren mit

---

*) Aus Proceedings of the Royal Society Nr. 131, 1871 vom Verfasser mitgetheilt.

**) Philos. Transactions 1850, 467.

***) Zeitschrift für Chemie 1870, 360.

Schwefelsäure oder Salzsäure liefert dieselbe das Fucusol. Die Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften des Furfurols und des Fucusols, das verschiedene Verhalten der beiden Körper gegen Ammoniak, sowie die aus ihnen entstehenden Basen habe ich schon mit dem Furfurol beschrieben. Ich habe nun diese Substanzen mit gröfster Sorgfalt nochmals untersucht und meine früheren Angaben bestätigt gefunden; ferner habe ich neuerdings das dem Furfuranilin entsprechende Anilinderivat des Fucusols dargestellt. Das salzsaure Fucusanilin krystallisirt in Nadeln von prachtvoller Purpurfarbe, der entsprechenden Furfurolverbindung aufserordentlich ähnlich.

Bekanntlich wird beim Kochen von Furfurol mit Wasser und Silberoxyd metallisches Silber niedergeschlagen, während brenzschleimsaures Silber in Lösung geht. Aehnlich verhält sich das Fucusol. Wird dasselbe 5 bis 6 Stunden lang mit einem Ueberschufs von frisch gefälltem Silberoxyd und viel Wasser bei 100° digerirt, so verschwindet allmälig sein Geruch, Silber wird theils pulverig, theils als Spiegel ausgeschieden und nach Beendigung der Reaction findet man in der Lösung ein Silbersalz. Die heifs filtrirte Lösung wurde mit Salzsäure vom Silber befreit und vorsichtig unter 100° eingedampft; es blieb eine braune halbkrystallinische Masse, welche mit Petroleumöl ausgekocht wurde; dieses löst die Säure auf, während es den Farbstoff zurückläfst. Ein- oder zweimal aus siedendem Wasser umkrystallisirt ist die Säure vollkommen rein.

0,188 Grm. gaben 0,370 Kohlensäure und 0,080 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C_5	60	53,56	53,68
H_4	4	3,57	4,25
O_3	48	42,87	—
	112	100,00.	

Hiernach hat die Säure die Zusammensetzung der Brenzschleimsäure, sie unterscheidet sich jedoch von dieser etwas in ihren physikalischen Eigenschaften, ich schlage daher für dieselbe den Namen *β-Brenzschleimsäure* vor. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 130°, dem Schmelzpunkt der aus Furfurol erhaltenen Säure also sehr nahe; letzteren fand ich bei 133°, Schwanert *) giebt 134,3° an. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt die β-Brenzschleimsäure aus Fucusol in rhomboïdalen Blättchen, während die Säure, die ich aus Furfurol erhielt, in flachen Nadeln krystallisirt.

β-Brenzschleimsaures Silber. — Zur Darstellung desselben wird die reine Säure kurze Zeit mit Silberoxyd und einer

*) Diese Annalen **116**, 257.

genügenden Menge Wasser gekocht, filtrirt und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, in welchem es nur wenig löslich ist, wird es vollkommen rein. Es krystallisirt beim Erkalten der heifsen wässerigen Lösung in langen flachen Nadeln, während das Silbersalz der gewöhnlichen Säure kleine Krystallschüppchen bildet.

0,505 Grm. gaben 0,330 Chlorsilber, entsprechend 49,18 pC. Silber; die Formel $C_5H_3AgO_3$ verlangt 49,32 pC.

Das Silbersalz ist demnach isomer mit dem gewöhnlichen oder α-brenzschleimsauren Silber.

Ueber Darstellung und Eigenschaften eines Schwefelselens;

von *A. Ditte* *).

Selen und Schwefel verbinden sich nach Berzelius in allen Verhältnissen; doch macht der schwedische Chemiker hauptsächlich zwei Verbindungen namhaft : die eine SeS_2 soll durch Zusammenschmelzen von 2 Atomgewichten Schwefel mit 1 Atomgewicht Selen oder auch durch Fällen von seleniger Säure mit Schwefelwasserstoff, die andere durch Zusammenschmelzen von 3 Atomgewichten Schwefel mit 1 Atomgewicht Selen erhalten werden; beide Verbindungen sind übrigens geschmolzene und amorphe Körper.

Neuerdings hat Rathke **) aus der ersteren dieser Verbindungen durch fractionirtes Krystallisiren aus Schwefelkohlenstoff krystallisirte Körper von wechselnder Zusammensetzung dargestellt, die er als isomorphe Mischungen nach veränderlichen Verhältnissen von Se_2S mit SeS_2 betrachtet.

Dem Verfasser ist es gelungen, eine krystallinische Verbindung von Schwefel und Selen mit bestimmter Zusammensetzung darzustellen.

Wenn man eine concentrirte Lösung von seleniger Säure mit Schwefelwasserstoff behandelt, so erhält man einen Nieder-

---

*) Compt. rend. 73, 625.

**) Diese Annalen 152, 188.

schlag, der sich gewöhnlich nach kurzer Zeit in eine elastische nicht homogene Masse verwandelt; nimmt man jedoch die Lösung sehr verdünnt, erhält ihre Temperatur zwischen 0 und 5° und kühlt auch das Schwefelwasserstoffgas vorher ab, indem man es durch eine mit Eis gefüllte Waschflasche streichen läfst, so ist der Niederschlag citrongelb und feinpulverig; nachdem die Flüssigkeit gesättigt ist setzt er sich leicht zu Boden; die überstehende Flüssigkeit ist farblos. Der Niederschlag wird gut ausgewaschen und im Vacuum getrocknet. Uebergiefst man ihn nun mit so viel Schwefelkohlenstoff als nöthig ist ihn zu durchfeuchten und überläfst ihn dann sich selbst, so wird er von der Oberfläche aus allmälig krystallinisch und nach einigen Tagen findet man ihn vollständig in krystallinische Flitter umgewandelt, während der Schwefelkohlenstoff mit Schwefel gesättigt ist. Man ersetzt den Schwefelkohlenstoff durch frischen und entfernt auch diesen nach einigen Augenblicken, dann wäscht man das Product mit reinem Benzol, das den Rest des freien Schwefels wegnimmt, zuletzt mit Alkohol und trocknet im Vacuum. Man kann auch gleich den ursprünglichen Niederschlag mit Benzol zusammenstellen, er krystallisirt dann ebenfalls, nur langsamer.

Die so erhaltene Verbindung bildet kleine glänzende durchsichtige Flitter von orangegelber Farbe; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel SeS, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht *):

	Berechnet	Gefunden				
	SeS	1.	2.	3.	4.	Mittel
Schwefel	28,72	28,50	28,66	29,06	28,50	28,68
Selen	71,28	71,64	71,65	71,20	71,10	71,40
	100,00	100,14	100,31	100,26	99,60	100,08.

Da die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit weder Selen noch Pentathionsäure enthält, läfst sich die Reaction durch die Gleichung:

$$SeO_2 + 2HS = 2HO + SeS + S$$

ausdrücken; durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff oder Benzol wird der freie Schwefel gelöst und das Schwefelselen krystallisirt.

*) Zur Analyse wurde die Verbindung durch Salpetersäure zu Schwefelsäure und seleniger Säure oxydirt; der Ueberschufs der Salpetersäure wurde abgedunstet, in Wasser aufgenommen und nach Zusatz von Salzsäure durch salpetersauren Baryt die Schwefelsäure ausgefällt. Nach Abscheidung des Barytüberschusses wurde aus dem Filtrat durch vorsichtiges Erwärmen mit wässeriger schwefliger Säure das Selen ausgefällt, auf einem tarirten Filter gesammelt und gewogen.

Seine Dichte ist bei 0° = 3,056, bei 52° = 3,035, der Ausdehnungscoëfficient zwischen diesen Temperaturen 0,00014176; die spec. Wärme = 0,1274. Beim Erhitzen schmilzt es und entwickelt zuerst Dämpfe von Schwefel, dann von Schwefel und Selen zusammen; es ist unlöslich in Wasser und Aether; in Schwefelkohlenstoff löst es sich zwar, doch läfst es sich daraus nicht wieder krystallisiren; beim Verdunsten scheidet eine solche Lösung zuerst fast reinen Schwefel aus, die weiteren Krystallisationen enthalten mehr und mehr Selen, zuletzt folgt Selen, das nur noch wenig Schwefel enthält. Bekanntlich lassen sich ja auch Schwefel und Selen durch Auflösen in Schwefelkohlenstoff nicht direct mit einander verbinden, denn wie Mitscherlich gezeigt hat nimmt Schwefelkohlenstoff, in welchem Schwefel gelöst ist, nicht mehr Selen auf als reiner, und aus dieser schwefelhaltigen Lösung krystallisirt das Selen in seiner gewöhnlichen Form, ohne eine Spur von Schwefel zu enthalten.

Wenn *) man die selenige Säure zuerst mit Kali neutralisirt und dann unter Beobachtung der oben angegebenen Vorsichtsmafsregeln durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so erhält man ein rothbraunes Pulver, welches jedoch nicht homogen ist; leicht lassen sich darin gelbe Punkte von beigemengtem Schwefel erkennen. Die überstehende Flüssigkeit ist gelb und enthält Mehrfach-Schwefelkalium, aber weder Pentathionsäure noch Selen. Nach dem Waschen und Trocknen im Vacuum mit Schwefelkohlenstoff befeuchtet wird dieser Niederschlag viel schneller krystallinisch, als der aus seleniger Säure ohne Alkali gewonnene; er unterscheidet sich dann von den oben beschriebenen orangefarbigen Krystallflittern nur durch seine dunkelrothbraune Farbe. Wie die Analysen erweisen ist diese Verschiedenheit durch einen sehr geringen Verlust von Schwefel bedingt:

	Berechnet	Gefunden			
	SeS	1.	2.	3.	Mittel
Schwefel	28,72	28,49	28,00	28,20	28,23
Selen	71,28	71,41	72,50	72,00	71,97
	100,00	99,90	100,50	100,20	100,20

Auch das reine orangefarbige Schwefelselen nimmt sofort die gleiche dunkelbraune Farbe an, wenn man es mit einer Lösung von Schwefelkalium übergiefst; allem Anschein nach entzieht das Schwefelkalium den Krystallen an der Oberfläche eine Spur von Schwefel, wodurch die Farbe des Selens, welches sich in Schwefelkalium nicht auflöst, zum Vorherrschen kommt.

*) Compt. rend. 73, 660.

Dieser Verlust von Schwefel, so gering er ist, macht das Schwefelselen leichter zersetzbar. So werden die dunkeln Krystalle durch absoluten Alkohol schon in wenigen Tagen zersetzt und in ein schwarzes Pulver verwandelt. Dieses hat zwar noch die gleiche Zusammensetzung wie die Krystalle, aber Schwefel und Selen sind darin nicht mehr in chemischer Verbindung; denn Schwefelkohlenstoff oder Benzol lösen allen darin enthaltenen Schwefel und hinterlassen ein schwarzes äufserst fein zertheiltes Pulver von Selen, welches sich in Schwefelkohlenstoff auflöst und aus dieser Lösung beim Verdunsten in rubinrothen durchsichtigen Tafeln krystallisirt, wie diefs Mitscherlich beschrieben. Das reine orangefarbige Schwefelselen wird durch absoluten Alkohol gleichfalls zersetzt, jedoch viel langsamer; die Zersetzung erfordert mehrere Wochen, sie wird aber wesentlich beschleunigt, wenn man eine kleine Menge des schon veränderten Schwefelselens hinzufügt. Auch der ursprüngliche Niederschlag erleidet durch absoluten Alkohol die gleiche Zersetzung, ohne vorher krystallinisch zu werden; dabei scheidet sich aller Schwefel in kleinen gelben und glänzenden Krystallen ab, die man durch die gewöhnlichen Lösungsmittel auflösen kann, während das Selen als ein schwarzes amorphes Pulver zurückbleibt.

Durch verdünnte Kali- oder Natronlauge wird das Schwefelselen schon in der Kälte angegriffen; das Orange geht rasch in Dunkelbraun über; bei Ueberschufs von Alkali löst sich aller Schwefel auf und das Selen bleibt als schwarzes amorphes Pulver zurück.

Verfasser macht schliefslich darauf aufmerksam, dafs das spec. Gewicht des Schwefelselens geringer ist, als das Mittel der Dichten des Schwefels und des Selens, während Ausdehnungscoëfficient und spec. Wärme dem Mittel aus denen der beiden Elemente nahezu gleich sind. Die Verbindung der beiden Elemente ist daher von einer Ausdehnung und entsprechenden Wärmebindung begleitet. Hiermit übereinstimmend haben vom Verfasser ausgeführte Wärmemessungen ergeben, dafs bei Oxydation mittelst unterchloriger Säure Schwefelselen mehr Wärme entwickelt, als eine gleich zusammengesetzte Mischung aus Schwefel und Selen. Das Schwefelselen gehört hiernach zu den Verbindungen, deren Bildung, weil sie unter Wärmebindung vor sich geht, von dem gleichzeitigen Verlauf einer zweiten, einen Wärmeüberschufs entwickelnden Reaction abhängig ist; diese bedingende Reaction ist bei der Wechselzersetzung von Schwefelwasserstoff und seleniger Säure die Wasserbildung.

Ueber Wasserbäder mit constantem Niveau;

von *J. Lawrence Smith.*

Um in den Wasserbädern des Laboratoriums ein constantes Niveau zu erhalten, wende ich seit längerer Zeit mit bestem Erfolg den nachstehend beschriebenen Regulator an.

In der Achse eines cylindrischen, 2 bis 3 Liter haltenden Reservoirs von Holz oder Blech ist durch einen an der Seitenwand befestigten Arm ein senkrechtes Glasrohr festgehalten, das an seinem oberen Ende durch Gummischlauch mit der Wasserleitung verbunden, am unteren Ende auf einen Durchmesser von 1 bis 2 MM. verengt, glatt abgeschnitten und mit der Feile rauh abgeschliffen ist.

Das Reservoir enthält ferner einen Schwimmer. Dieser besteht aus einer hohlen Kugel von dünnem Messingblech; mitten durch die Kugel geht eine gerade Messingröhre, welche mit beiden Enden aus der Kugel 3 bis 4 CM. weit herausragt und etwas weiter ist als obige Glasröhre, so dafs der Schwimmer, wenn die Glasröhre durch das Messingrohr gesteckt und an ihrem Halter befestigt ist, an der Glasröhre auf- und abspielt. An dem unteren Ende des Schwimmerrohrs ist ein rechtwinkelig gebogener Finger angelöthet, über dessen horizontalen Theil man ein Stück Gummirohr streift. Steigt der Schwimmer bis auf eine gewisse Höhe, so prefst er den Gummi gegen das untere Ende des Glasrohres und verhindert so den weiteren Wasserzuflufs.

An dem Reservoir sind seitlich drei kurze Röhren angesetzt, die eine, unmittelbar über dem Boden, dient zum Entleeren des Gefäfses, die zweite, nahe am Boden, steht in Verbindung mit einer im ganzen Laboratorium herumgeführten Röhre, welche allen Wasserbädern das Wasser zuführt, die dritte, als Ablauf dienend, ist in solcher Höhe eingesetzt, dafs das Wasser abläuft, ehe es in den Wasserbädern den höchsten Stand erreicht.

Vor dem ähnlichen Bunsen'schen hat dieser Regulator den Vorzug, dafs man ihn auch bei einem Druck von hundert und mehr Fufs Wasser direct mit der Wasserleitung in Ver-

bindung setzen kann, während der Bunsen'sche nur bei geringem Druck anwendbar ist *).

---

*) Dieser äufserst sinnreich erfundene Apparat läfst sich wohl noch zu mancherlei anderen Zwecken mit Vortheil anwenden, wir glaubten deshalb seine Beschreibung hier mittheilen zu sollen. Bei dem Ueberflufs an fliefsendem Wasser und der Verzweigung der Wasserleitung auf alle Arbeitsplätze, wie man sie in unseren neueren Laboratorien trifft, wird jedoch in diesen der Smith'sche Regulator für Wasserbäder voraussichtlich wenig Anwendung finden; denn der Schwimmer in demselben hat offenbar nur dann einen Zweck, wenn es sich darum handelt, die Constanz des Niveaus mit *möglichst geringem Wasserverbrauch* zu erhalten. Fällt diese Rücksicht weg, so wird der Schwimmer überflüssig; statt den Zuflufs zu verhindern, läfst man das ununterbrochen zufliefsende Wasser eben so ununterbrochen abfliefsen.

Alle Apparate zur Erhaltung eines constanten Niveaus in Wasserbädern laufen darauf hinaus, dafs das Wasserbad mit einem Reservoir von constantem Niveau in Verbindung gesetzt wird. Ein gemeinschaftliches Reservoir für mehrere Wasserbäder ist ganz gut, wenn letztere unbeweglich sind, für transportable Wasserbäder würde es die grofse Unbequemlichkeit bedingen, dafs man diese immer in gleicher Höhe aufstellen müfste.

Da es aber bei genügendem Wasserzuflufs auf die Gröfse des Reservoirs gar nicht ankommt, so läfst sich leicht und mit sehr geringen Kosten an jedem einzelnen Wasserbad ein solches Reservoir anbringen. Man braucht nur das Wasserbad mit einer J-förmigen communicirenden Röhre zu versehen, welche mit ihrem kürzeren Schenkel in den Boden des Wasserbades eingelöthet ist, während der längere oben offene Schenkel in der Höhe des gewünschten Wasserstandes ein seitliches Ansatzrohr für den Wasserabflufs hat. Man läfst das Wasser continuirlich durch das obere Ende der J-Röhre oder noch besser durch ein zweites, in beliebiger Höhe an dieser seitlich angesetztes und durch Schlauch mit dem Wasserhahn verbundenes Rohr einfliefsen, während das Abflufsrohr mit der Wasserableitung in Verbindung gesetzt wird. Solche Wasserbäder sind schon vielfach in Gebrauch, der Katalog der bekannten Nöllner'schen Utensilienhandlung führt dieselben unter Nr. 1041 als Wasserbäder nach Dittmar auf. *D. R.*

Ausgegeben am 1. Juni 1872.

Ueber Hexylalkohol aus Heracleumöl und die aus ihm dargestellte Capronsäure;

von *A. Franchimont* und *Th. Zincke*.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingelaufen den 4. Mai 1872.)

Die in Deutschland und anderen europäischen Ländern in Anlagen häufig angepflanzten ausländischen Heracleumarten enthalten in ihren Früchten eine grofse Menge ätherisches Oel, welches sich ganz unzweideutig durch seinen Geruch als ein Fettsäureäther zu erkennen giebt. Zuerst war Wöhler auf diesen Geruch aufmerksam geworden und veranlafste 1869 den Einen von uns, jenes Oel einer genauen Untersuchung zu unterziehen. Leider konnte wegen Mangel an Material diese Untersuchung nicht zu Ende geführt werden, doch stellte sich mit Sicherheit heraus, dafs das Oel ein Gemenge von Fettsäureäthern enthielt; es wurde darin Essigsäure-Octyläther neben dem Aether eines niedriger siedenden Alkohols, welcher vielleicht ein Hexylalkohol sein konnte, nachgewiesen. Bessere Resultate wurden bei Anwendung des Oels der einheimischen Species erhalten *), welches im Wesentlichen als aus Essigsäure-Octyläther bestehend erkannt wurde.

Merkwürdigerweise hatte gleichzeitig auch Dr. H. Müller eine Untersuchung des Oels ausländischer Arten begonnen, wurde aber durch die vorläufige Mittheilung des Einen von uns an einer Fortsetzung seiner Arbeit verhindert und stellte nun vor Kurzem sein noch vorhandenes Material uns auf das Bereitwilligste zur Verfügung.

*) Diese Annalen 152, 1.

Mit diesem Oel (etwa 200 Grm.), welches von den im Londoner zoologischen Garten cultivirten Arten *) gewonnen worden war, haben wir die nachfolgende Untersuchung ausgeführt. Dieselbe hat die schon vorhin gemachten Andeutungen bestätigt und zur Entdeckung eines neuen Hexylalkohols geführt.

Das ätherische Oel jener Umbelliferenfrüchte besteht aus Essigsäure-Octyläther und Buttersäure-Hexyläther, also aus zwei isomeren Aetherarten, welche sich durch fractionirte Destillation nicht trennen lassen, da beide annähernd denselben Siedepunkt besitzen. Die in den Aethern enthaltenen Alkohole sind primäre, und zwar ist der Octylalkohol, wie nicht anders zu erwarten stand, identisch mit dem im Heracleum Spondylium vorkommenden.

Bei der Untersuchung des Oels haben wir im Allgemeinen den früheren Gang befolgt. Das Oel wurde zuerst der fractionirten Destillation unterworfen, um zu versuchen, ob sich ein constant siedendes Product abscheiden lasse. Nach wiederholtem Fractioniren ging der gröfste Theil des Oels zwischen 201 und 206° über, aber innerhalb dieser Temperaturgrenze liefs sich kein constanter Siedepunkt beobachten, das Thermometer stieg ganz allmälig und Fractioniren von 2 zu 2° war ohne allen Erfolg. Als Analysen dieser Fractionen gemacht wurden, gaben alle dasselbe Resultat.

I. 0,2996 Grm. vom Siedepunkt 203 bis 204° gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,7666 CO_2 und 0,3134 H_2O.

II. 0,151 Grm. bei 201 bis 202° siedend gaben 0,3865 CO_2 und 0,1606 H_2O.

III. 0,198 Grm. vom Siedepunkt 204 bis 206° gaben 0,5095 CO_2 und 0,2054 H_2O.

---

*) Ueber die Pflanzen selbst fehlen uns detaillirte Nachrichten, wahrscheinlich gehören dieselben zum Heracleum giganteum.

	Gefunden		
	I.	II.	III.
C	69,78	69,8	70,18
H	11,62	11,78	11,52
O	—	—	—

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_{10}H_{20}O_2$, welche der allgemeinen Formel der Fettsäureäther $C_nH_{2n}O_2$ entspricht und in 100 Th. verlangt : 69,76 C und 11,62 H.

Das angeführte Verhalten beim Fractioniren und die Resultate der Analysen konnten eigentlich keinen Zweifel darüber lassen, dafs die zwischen 201 und 206° überdestillirte Flüssigkeit ein Gemenge isomerer Fettsäureäther sei, deren Siedepunkte, wenn auch sicher nicht gleich, doch so wenig verschieden waren, dafs eine Trennung durch Fractioniren sich nicht erwarten liefs. Ein kleiner vorläufiger Verseifungsversuch stellte es dann aufser Frage, dafs die erwähnte Flüssigkeit wirklich Fettsäureäther enthalte. Die ganze Menge wurde jetzt mit concentrirtem alkoholischem Kali *) einige Stunden am Rückflufskühler gekocht, dann der gröfste Theil des Weingeists in möglichst gelinder Wärme abdestillirt und der Rückstand mit Wasser gemischt. Die sich ausscheidende ölige Schicht wurde abgehoben, einige Male mit Wasser gewaschen, über Pottasche getrocknet und fractionirt. Sie trennte sich hierbei ziemlich leicht in zwei Portionen, von denen die eine von 150 bis 160°, die zweite von 185 bis 191° überging. Diese letztere Flüssigkeit war der schon früher beschriebene Octylalkohol; durch fortgesetztes Fractioniren wurde er in ganz reinem Zustande erhalten. Die Fraction von 150 bis 160° gab nach dem Trocknen über Aetzbaryt

*) Zweckmäfsiger ist es, eine ganz concentrirte wässerige Kalilösung anzuwenden und auf dem Wasserbade zu erhitzen. Nach kurzer Zeit mischen sich die beiden Flüssigkeiten und die Zersetzung geht dann rasch von Statten.

bei weiterer Destillation eine Flüssigkeit, welche von 153 bis 155° überging, und welche sich bei der Analyse als aus reinem Hexylalkohol bestehend erwies.

Hexylalkohol.

Der *Hexylalkohol*, $C_6H_{14}O$, bildet eine farblose, mit Wasser nicht mischbare und darin wenig lösliche Flüssigkeit von durchdringendem angenehmem aromatischem Geruch. Es siedet unter 752,46 MM. (auf 0° reducirt) bei 156,6° (corrigirt, die Correction betrug 2,6°); befand sich der Quecksilberfaden ganz im Dampf der Flüssigkeit, so lag der Siedepunkt unter demselben Druck bei 157 bis 158°. Das spec. Gewicht betrug bei 23° 0,819.

0,179 Grm. lieferten mit Kupferoxyd verbrannt 0,4599 CO_2 und 0,223 H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{14}O$
C	70,07	70,58
H	13,8	13,52.

Der so erhaltene Alkohol ist ein primärer; bei der Oxydation geht er in eine Fettsäure über, deren Zusammensetzung der Formel $C_6H_{12}O_2$ entspricht.

Hexyljodid, $C_6H_{13}J$. — Die Darstellung des Jodids geschah in der bekannten Weise durch Einwirkung von Jod und rothem Phosphor. Durch Waschen mit Natronlauge gereinigt und über Chlorcalcium getrocknet kochte es unter dem auf 0° reducirten Barometerstande von 752,46 MM. bei 179,5° (corrigirt, die Correction betrug 3,5°). Das Hexyljodid bildet ein farbloses, am Licht röthlich werdendes Liquidum von schwachem Geruch. In Wasser ist es unlöslich, mit Alkohol, Aether u. s. w. mischbar; sein spec. Gewicht beträgt 1,4115 bei 17,5°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2801 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt lieferten 0,2848 CO_2 und 0,1277 H_2O.

0,2706 Grm. gaben 0,2889 Jodsilber und 0,0067 metallisches Silber.

	Gefunden	Berechnet
C	33,75	33,96
H	6,16	6,13
J	59,75	59,9
	99,66	99,99.

Hexylacetat, $C_6H_{13}O . C_2H_3O$. — Dasselbe wurde aus dem Jodid durch Erhitzen mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat dargestellt. Es bildet eine farblose ölige Flüssigkeit von angenehmem Obstgeruch. Unter dem auf 0° reducirten Barometerstande von 760 MM. lag der Siedepunkt bei 169 bis 170° (Thermometer ganz im Dampf); nach Kopp bestimmt lag er bei 168,7° (Correction = 3,7°). Das spec. Gewicht ist 0,889 bei 17,5°.

0,2685 Grm. gaben 0,6532 CO_2 und 0,2704 H_2O.

	Gefunden	Berechnet
C	66,35	66,66
H	11,19	11,11.

Hexylcapronat, $C_6H_{13}O . C_6H_{11}O$. Dieser Aether wurde als Nebenproduct bei der Oxydation des Hexylalkohols gewonnen. Er bildet eine ölige fast geruchlose Flüssigkeit von 0,865 spec. Gewicht bei 17,5°. Der corrigirte Siedepunkt liegt unter 761,17 MM. (auf 0° reducirt) bei 245,6° (die Correction betrug 8,6°).

0,2095 Grm. gaben 0,5537 CO_2 und 0,2320 Wasser.

	Gefunden	Berechnet
C	72,08	72,00
H	12,3	12,00.

Wie sich aus den mitgetheilten Versuchen ergiebt, besteht das Oel seiner Hauptmenge nach aus Hexyl- und Octyläthern. Die oben angegebenen Analysen haben aber für das Oel zu der Formel $C_{10}H_{20}O_2$ geführt, und konnten daher die darin enthaltenen Säuren nur Essigsäure und Buttersäure sein.

Für die letztere mufste sich dann natürlich noch die Frage aufwerfen : Ist dieselbe normale Buttersäure oder Isobuttersäure? Das Vorkommen der Isobuttersäure im Pflanzenreich *) ist jedenfalls von Interesse und wir haben deshalb zur sicheren Entscheidung dieser Frage die Buttersäure im reinen Zustande dargestellt. Ihre Trennung von der Essigsäure war keine ganz leichte Arbeit, nur durch oft wiederholte fractionirte Sättigung mit darauf folgender Destillation gelang es, eine Trennung der Säuren zu erzielen. Die Essigsäure wurde durch Darstellung ihres Natronsalzes und Silbersalzes identificirt; die Analyse des letzteren ergab 64,47 pC Ag, während sich für Silberacetat 64,67 pC. berechnen. Die Buttersäure war die normale Säure; sie destillirte vollständig zwischen 157 und 159° (uncorrigirt) über und gab ein Calciumsalz, welches sich leicht in kaltem Wasser löste, beim Erhitzen seiner concentrirten Lösung aber fast vollständig ausgeschieden wurde. Das Silbersalz bildete einen weifsen Niederschlag, welcher aus heifsem Wasser umkrystallisirt in undeutlichen Krystallen erhalten wurde. Ueber Schwefelsäure getrocknet gab das Silbersalz bei der Analyse die folgenden Ziffern :

I. 0,129 Grm. hinterliefsen beim Glühen 0,0715 Ag.

II. 0,226 Grm. lieferten 0,2036 CO_2 und 0,0748 H_2O. Das im Platinschiffchen zurückgebliebene Silber wog 0,125 Grm.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	—	24,57	24,61
H	—	3,68	3,59
Ag	55,42	55,31	55,38.

Somit bestand die zwischen 201 und 206° siedende Fraction des ätherischen Oels, welche den bei Weitem gröfsten

*) Die Isobuttersäure ist bis jetzt nur im Johannisbrot aufgefunden worden. Grünzweig, diese Annalen **162**, 193.

Theil desselben ausmachte, aus Hexylbutyrat und Octylacetat. Die übrigen Fractionen enthielten dieselben Körper, wenigstens haben wir in ihnen keine anderen Verbindungen nachweisen können.

Es wurde schon vorhin bemerkt, dafs der eben beschriebene Hexylalkohol ein primärer sei, dafs er bei der Oxydation eine Säure von der Formel $C_6H_{12}O_2$ gebe. Diese Säure, welche zur Charakterisirung unseres Alkohols und zur Vergleichung desselben mit anderen Hexylalkoholen von Wichtigkeit war, haben wir dargestellt und genauer untersucht. Ihren Eigenschaften zufolge sind wir geneigt, sie für identisch mit Lieben und Rossi's normaler Capronsäure zu halten.

Capronsäure.

Zur Darstellung dieser Säure wurde der Hexylalkohol mit einem Gemisch von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure erhitzt (1 Th. Kaliumbichromat, $1^1/_2$ Th. Schwefelsäure und $4^1/_2$ Th. Wasser). Die Einwirkung war ziemlich energisch, es trat sofort ein intensiver Geruch nach Aldehyd auf und nach mehrstündigem Erhitzen war die Oxydation beendigt. Das Ganze wurde jetzt im Wasserdampfstrom destillirt, so lange das übergehende Wasser noch eine stark saure Reaction zeigte, das Destillat mit Soda gesättigt, das oben aufschwimmende Oel (Hexylcapronat, vgl. oben) abgehoben und die wässerige Lösung des Natronsalzes auf ein kleines Volum eingedampft. Durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wurde die entstandene Capronsäure in Freiheit gesetzt, mit etwas Chlorcalcium getrocknet und durch Destillation gereinigt.

Die *Capronsäure*, $C_6H_{12}O_2$, bildet eine ölige farblose Flüssigkeit von schwachem unangenehmem Geruch, bei + 6° wurde sie noch nicht fest. Der corrigirte Siedepunkt liegt

unter dem auf 0° reducirten Druck von 761,17 MM. bei 204,5 bis 205° (die Correction betrug 5,9°).

Eine Elementaranalyse gab die folgenden Resultate :

0,216 Grm. lieferten 0,488 CO_2 und 0,2028 H_2O.

	Gefunden	Berechnet
C	61,62	62,06
H	10,43	10,34.

Aus der Säure haben wir den Aethyläther, das Baryum-, Calcium- und Silbersalz dargestellt.

Capronsäure-Aethyläther, $C_2H_5O . C_6H_{11}O$. — Die Säure wird mit dem gleichen Volum absoluten Alkohol gemischt, etwa ein halbes Volum concentrirte Schwefelsäure zugesetzt und das Gemisch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Der Aether scheidet sich sehr rasch ab; er wird mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Farblose, angenehm obstartig riechende Flüssigkeit von 0,8765 spec. Gewicht bei 17,5°. Der corrigirte Siedepunkt lag bei 164,9 bis 165,9° (die Correction betrug 3,8°). Befand sich das Thermometer ganz im Dampf, so lag der Siedepunkt bei 166,5 bis 167,5.

0,2562 Grm. gaben 0,6263 CO_2 und 0,2581 H_2O.

	Gefunden	Berechnet
C	66,67	66,66
H	11,19	11,11.

Capronsaurer Baryt, $Ba(C_6H_{11}O_2)_2 + H_2O$. — Krystallisirt beim Verdampfen der wässerigen Lösung in glänzenden Schuppen; bei langsamer Krystallisation über Schwefelsäure werden ziemlich dicke, schön glänzende Blättchen oder Tafeln erhalten. In Wasser ist das Salz ziemlich löslich, schwieriger in Alkohol; beim Aufbewahren verlieren die Krystalle den Glanz und werden matt. Sie enthalten ein Molecul Wasser, welches bei 150 bis 160° vollständig entweicht.

1,0063 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 150 bis 160° 0,0527 H_2O.

0,4823 Grm. wasserfreies Salz lieferten 0,3057 schwefelsauren Baryt.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	5,23	4,7
Ba	37,27	37,33.

Capronsaurer Kalk. — Schwerer löslich als das Barytsalz; er krystallisirt weniger leicht und wurde nur in undeutlichen Blättchen oder in Krusten erhalten.

Capronsaures Silber, $AgC_6H_{11}O_2$. — Dasselbe wurde aus dem krystallisirten Barytsalz durch Fällen mit Silbernitrat bereitet. Weifser Niederschlag, auch in heifsem Wasser schwer löslich. Aus der siedend heifsen Lösung scheidet sich das Salz in Flocken aus.

0,2158 Grm. hinterliefsen beim Glühen 0,105 Ag.

	Gefunden	Berechnet
Ag	48,65	48,43.

In welcher Beziehung steht nun aber der Hexylalkohol und die ihm entsprechende Säure zu den schon bekannten Verbindungen von gleicher Zusammensetzung? Findet vielleicht Identität mit der einen oder anderen statt, oder handelt es sich hier um einen Fall von Isomerie, ist mit anderen Worten der Hexylalkohol ein neuer, bis jetzt noch nicht bekannter? Selbstverständlich kommen bei Beantwortung dieser Frage nur die primären Hexylalkohole, von denen bereits einige dargestellt worden sind, in Betracht.

Faget *) war 1853 der Erste, welcher einen Alkohol mit sechs Kohlenstoffatomen darstellte. Er erhielt ihn durch fractionirte Destillation eines aus Weintresterbranntwein dargestellten Fuselöls als aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 148 bis 154° destillirte und bei 0° 0,833 spec. Gewicht besafs. Durch Erhitzen mit Kali erhielt Faget daraus eine Säure mit gleichviel Kohlenstoffatomen, so dafs der Alkohol als ein primärer betrachtet werden mufs.

---

*) Diese Annalen **88**, 325.

Neun Jahre später wurde von Pelouze und Cahours*) aus dem Hexan des amerikanischen Steinöls ein Hexylalkohol gewonnen und genauer untersucht. Sie stellten sich durch Einwirkung von Chlor zuerst ein einfach-gechlortes Hexan (Hexylchlorid) dar, verwandelten dieses in das Acetat und letzteres durch Verseifen in den Alkohol. Der Alkohol siedete bei 150 bis 152° und besafs bei 17° 0,820 spec. Gewicht; sein Jodid kochte bei 172 bis 175° und hatte 1,431 spec. Gewicht bei 19°. Für das Acetat geben Pelouze und Cahours den Siedepunkt zu 145° an, doch beruht diese Angabe wohl auf einem Irrthum. Oxydationsversuche mit dem Alkohol sind von seinen Entdeckern nicht gemacht worden, man kann ihn jedoch ohne Frage als einen primären ansehen. Dieses beweisen unter Anderem die Versuche von Schorlemmer**), welcher bei einer Wiederholung der Arbeit von Pelouze und Cahours neben einem secundären Hexylalkohol einen primären erhalten hat. Dieser primäre Hexylalkohol kochte zwischen 149 und 152°, sein Jodid bei 170 bis 171°, das Acetat bei 160 bis 164°, aber alle diese Verbindungen enthielten kleine Mengen der Derivate des secundären Alkohols. Durch Oxydation erhielt Schorlemmer die dem primären Alkohol entsprechende Capronsäure. Der Siedepunkt derselben lag bei 200 bis 205°; ihr Baryumsalz zeigte nicht die geringste Neigung zum Krystallisiren, sondern trocknete zu einer gummiartigen Masse ein.

Verschieden von diesem Alkohol ist ein primärer, welchen Schorlemmer neben einer gröfseren Menge eines secundären Alkohols aus dem Hexan des Mannits darstellte. Derselbe kochte bei 150 bis 153° und gab bei der Oxydation

*) Diese Annalen **124**, 289 und **129**, 187.

) Daselbst **161, 263.

eine Säure von 201 bis 204° Siedepunkt, deren Barytsalz in Tafeln oder breiten Blättchen krystallisirte *).

Auch Buff **) hat Hexylalkohol aus dem Hexan des Steinöls dargestellt, aber auf eine etwas abweichende Weise. Er hat zweifach-gechlortes Hexan durch Einwirkung von Natrium in Hexylen verwandelt, dieses durch Addition von Salzsäure in Hexylchlorid übergeführt und aus letzterem in bekannter Weise das Acetat und den Alkohol dargestellt. Buff sagt: „Der so erhaltene Alkohol sei identisch mit dem von Pelouze und Cahours beschriebenen." Für das Acetat giebt Buff den Siedepunkt zu 140 bis 145°, das spec. Gewicht bei 0° zu 0,8525 an; für den Alkohol fand er den Siedepunkt bei 151 bis 156°, das spec. Gewicht zu 0,813 bei 0°. Bei der Oxydation wurde eine kleine Menge einer Säure erhalten, deren Barytsalz die Zusammensetzung des capronsauren Baryts zeigte.

Endlich hat noch Rossi ***) 1865 einen primären Hexylalkohol dargestellt, indem er Amylcyanid aus Gährungsamylalkohol in Capronsäure verwandelte und die so erhaltene unter 746 MM. Druck bei 195° siedende Säure durch Destillation mit ameisensaurem Kalk in den entsprechenden Aldehyd überführte. Aus diesem wurde sodann durch Einwirkung von Natriumamalgam und Essigsäure ein bei 150° siedender Hexylalkohol gewonnen. Rossi macht über denselben keine weiteren Angaben, da er ihn den damals herrschenden Ansichten zu Folge für identisch mit dem von Faget aus Fuselöl und dem von Pelouze und Cahours aus Hexan dargestellten Alkohol hielt.

Vergleicht man die oben angegebenen Eigenschaften unseres Alkohols und seiner Derivate mit den so eben besprochenen

*) Diese Annalen **161**, 263.

) Daselbst **148, 341.

***) Daselbst **133**, 176.

Alkoholen und deren Abkömmlingen, so stellt sich sogleich eine Verschiedenheit heraus. Der aus Heracleumöl erhaltene Hexylalkohol und die aus ihm dargestellten Verbindungen sieden fast alle um einige Grade höher. Allerdings scheinen die früheren Beobachter die Siedepunkte nicht corrigirt zu haben, sondern in der allgemein üblichen Weise — Thermometerkugel im Dampf — bestimmt zu haben; aber auch bei Weglassung der Correction sind die von uns beobachteten Siedepunkte immer noch um Etwas höher. Unser Alkohol mufste demnach als verschieden von den meisten der bisher dargestellten Hexylalkohole betrachtet werden.

Welche Constitution kommt nun aber den verschiedenen Hexylalkoholen zu? Diese Frage, welche natürlich mit derjenigen nach der Constitution der aus diesen Alkoholen dargestellten Capronsäuren Hand in Hand geht, schon jetzt endgültig entscheiden zu wollen, würde verfrüht sein; man kann nur aus den bis jetzt bekannten Thatsachen Einiges mit Wahrscheinlichkeit über die Structur dieser Alkohole folgern.

Für die aus Hexan dargestellten Hexylalkohole kommt natürlich zunächst die Constitution dieses Kohlenwasserstoffs in Betracht. Nach Schorlemmer ist das aus Steinöl erhaltene Hexan das normale; der daraus dargestellte Alkohol und die ihm entsprechende Capronsäure würden dann ebenfalls normale Verbindungen sein. Gegen diese Annahme spricht einigermafsen das Verhalten des Mannithexans; alle Beobachtungen über diesen Kohlenwasserstoff führen zu der Ansicht, dafs seine Structur die normale sei. Der reine Kohlenwasserstoff sowohl wie manche seiner Derivate sieden um einige Grade höher als die entsprechenden Verbindungen aus Steinölhexan; sie besitzen unter den bis jetzt bekannten Hexanverbindungen den höchsten Siedepunkt. Gerade diese letztere Eigenschaft ist es aber, welche nach den bisherigen Erfahrungen die normalen Verbindungen auszeichnet. Auch gegen

Chlor verhält sich das Mannithexan anders wie das aus Steinöl gewonnene; es liefert neben viel secundärem Chlorid nur wenig primäres, und die aus letzterem dargestellte Capronsäure *) weicht, wie schon oben erwähnt wurde, durch die Eigenschaften des Barytsalzes von der aus Steinöl gewonnenen ab. Dagegen sind die secundären Alkohole identisch, indem beide, wie Schorlemmer nachwies, bei der Oxydation zuerst ein und dasselbe Keton liefern, welches weiter zu Essigsäure und Propionsäure oxydirt wird. Beide Hexane verhalten sich also in der einen Beziehung identisch, in der anderen abweichend, worauf auch schon Schorlemmer aufmerksam macht.

Der Grund dieses widersprechenden Verhaltens läfst sich mit Sicherheit nicht angeben; vielleicht enthält das aus Steinöl dargestellte Hexan neben dem normalen Kohlenwasserstoff einen zweiten von anderer Structur; bei der Chlorirung kann nun der normale vorzugsweise ein secundäres Chlorid liefern, wie es auch das Mannithexan thut, während der zweite Kohlenwasserstoff primäres Chlorid giebt.

Die Oxydation der entsprechenden Alkohole liefert dann natürlich Producte, welche zum Theil dem secundären Alkohol, also dem normalen Kohlenwasserstoff entsprechen, zum Theil aber sich von dem primären Alkohol, also dem zweiten Kohlenwasserstoff ableiten. Bei dem Mannithexan, welches nur einen Kohlenwasserstoff enthält, müssen sich selbstverständlich die beiden Alkohole von demselben Kohlenwasserstoff ableiten; die durch Oxydation entstehende Capronsäure mufs also die normale sein, während die aus Steinöl gewonnene unter den angenommenen Verhältnissen nur eine Spur normaler Säure enthalten kann.

---

*) Diese Annalen 161, 263.

Ob in der That derartige Verhältnisse vorliegen, müssen wir natürlich dahingestellt sein lassen, doch will es uns scheinen, als erklärten sich auf diese Weise die Widersprüche am Einfachsten.

Auch für den von Buff dargestellten Hexylalkohol kommt die Natur des Steinölhexans in Betracht. Buff hat bei der Oxydation des Alkohols indessen nur wenig Capronsäure erhalten, so dafs es nicht unmöglich scheint, als habe sein Product neben einem primären Alkohol auch einen secundären oder gar tertiären Alkohol enthalten. Es wird dieses um so wahrscheinlicher, als die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe bei Addition von Haloïdwasserstoff in der Regel keine primären Verbindungen bilden; das Halogen tritt, wenigstens in den meisten Fällen, an den am wenigsten hydrogenisirten Kohlenstoff. Ein tertiäres Chlorid kann aber immerhin nur dann entstehen, wenn der Steinölkohlenwasserstoff einen zweiten Kohlenwasserstoff enthält, in dem die Gruppe CH vorkommt. Keineswegs ist aber die Identität mit dem von Pelouze und Cahours dargestellten Alkohol nachgewiesen; der von Buff für das Acetat gefundene Siedepunkt stimmt freilich mit dem von Pelouze und Cahours angegebenen überein, weicht aber bedeutend von dem neuerdings von Schorlemmer beobachteten Siedepunkt ab.

Sicherere Schlüsse lassen sich über den von Rossi dargestellten Alkohol fällen, derselbe mufs natürlich das Radical des angewandten Amylalkohols mit CH_2HO verbunden enthalten. Alle bis jetzt ausgeführten Untersuchungen über den Gährungsamylalkohol führen aber zu der Formel

$$\underset{\displaystyle OH}{\overset{}{CH_2}} - CH_2 - CH\langle{}^{CH_3}_{CH_3} ,$$

so dafs man für die daraus dargestellte Capronsäure und den entsprechenden Hexylalkohol zu folgenden Formeln gelangt :

Capronsäure $\underset{\text{OH}}{\text{CO}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}<^{\text{CH}_3}_{\text{CH}_3}$

Hexylalkohol $\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}<^{\text{CH}_3}_{\text{CH}_3}$

Was nun endlich den Alkohol aus Heracleumöl anbetrifft, so sind wir geneigt, ihn für den normalen zu halten. Er müfste also identisch sein mit dem primären Alkohol, welchen Schorlemmer aus Mannithexan dargestellt hat. Die vorliegenden Angaben über den letzteren genügen allerdings nicht, diese Identität nachzuweisen, es sei denn, dafs man auf die übereinstimmenden Eigenschaften der Barytsalze der aus den Alkoholen dargestellten Capronsäuren grofses Gewicht legt; jedenfalls sprechen diese Angaben aber nicht gegen eine Identität.

Die Gründe, welche uns bewegen, unseren Alkohol für den normalen zu halten, sind wesentlich sein hoher Siedepunkt und die Uebereinstimmung der aus ihm erhaltenen Capronsäure mit der von Lieben und Rossi gewonnenen normalen Capronsäure *). Leider haben Lieben und Rossi über diese letztere Säure, welche sie aus dem Cyanid des normalen Amylalkohols darstellten, noch keine ausführlichen Mittheilungen gemacht; sie beschränken sich auf Angabe des Siedepunktes und des spec. Gewichts. Den Siedepunkt fanden sie unter 738,5 MM. (auf 0° reducirt) bei 204,5 bis 205°; das spec. Gewicht bei 20° zu 0,9294. Wir fanden denselben Siedepunkt unter einem auf 0° reducirten Druck von 761,17 MM., unsere Säure siedete also um etwas niedriger als die synthetische, von Lieben und Rossi dargestellte. Ob dieser kleine Unterschied genügt, eine Verschiedenheit beider Säuren nachzuweisen, lassen wir vorläufig dahingestellt; wir werden

*) Diese Annalen **159**, 70.

jedenfalls, sobald uns wieder Material zur Verfügung steht, weitere Versuche zur Feststellung der Constitution des Hexylalkohols anstellen. Der einfachste Weg dürfte der sein, einestheils den Alkohol in den entsprechenden Kohlenwasserstoff überzuführen und den letzteren genau mit dem Dipropyl zu vergleichen, andererntheils ein Keton daraus darzustellen und dieses zu oxydiren *).

Erhöhtes Interesse gewinnt jetzt auch das Studium der verschiedenen Capronsäuren, vorzüglich der in den Fetten vorkommenden, welche wahrscheinlich identisch mit der von Lieben und Rossi dargestellten sein wird. Wir haben unsere Versuche noch nicht auf diese Säure ausdehnen können; wir haben vorläufig nur einige Versuche über die Gährungscapronsänre und die Capronsäure aus Gährungsamylalkohol angestellt. Die erstere Säure ist vielleicht mit der normalen identisch, ihr Siedepunkt, sowie der ihres Aethyläthers stimmen wenigstens nahezu mit dem oben angegebenen überein; die zweite Säure dagegen siedet um ein bedeutendes niedriger, wie die normale Capronsäure; wir fanden bei normalem Barometerstande (Thermometer ganz im Dampf) den Siedepunkt zwischen 199 und 200° liegend; Lieben und Rossi geben den Siedepunkt zu 199,7° bei 732 MM. Druck an (Correction = 4,5°).

Wir behalten uns über diesen Gegenstand weitere Versuche vor, und werden namentlich die in den Fetten vorkommenden Capronsäuren einer näheren Untersuchung unterwerfen.

---

*) Vgl. Popoff, diese Annalen **162**, 151.

Ueber Gallussäure und Gallussäureäther;

von *Hugo Schiff.*

(Eingelaufen den 18. April 1872.)

Bei Untersuchungen über die Constitution der Gerbsäure, über welche ich bis jetzt einige vorläufige Mittheilungen in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft 1871, S. 231 und 967 veröffentlicht habe, nehme ich die allgemein angenommene Formel der Gallussäure

$$C^6H^2\begin{cases}CO.OH\\OH\\OH\\OH\end{cases}$$

als Ausgangspunkt. Abgesehen von anderen Reactionen findet diese Formel namentlich in der Bildung von Gallussäure aus Dijodsalicylsäure (vgl. Lautemann diese Annalen **118**, 372 und **120**, 317), und in den Beziehungen der Gallussäure zum Trioxybenzol (Pyrogallussäure) hinlängliche Begründung. Von neueren Angaben stehen mit dieser Formel nur einige von Nachbaur (Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1857, 312) erzielte Resultate im Widerspruch. Nachbaur will bei Einwirkung von Chloracetyl eine *Tetracetylgallussäure* erhalten haben, während mit Butyryl- und Benzoylchlorür nur *zwei* Säureradicale in die Gallussäure eingeführt werden konnten. Bei Annahme obiger Formel müfste die Einwirkung der Säurechloride die Einführung von *drei* Säureradicalen gestatten. Ich habe, um diesen Widerspruch aufzuklären, die Einwirkung von Acetyl- und Benzoylchlorür auf Gallussäure aufs Neue geprüft, und um neue Stützpunkte zu erlangen wurde auch der Gallussäureäther in den Bereich dieser Untersuchung gezogen.

Chloracetyl oder Acetanhydrid, beide im Ueberschufs angewandt, führen bei ihrer Einwirkung auf Gallussäure zu

derselben Verbindung. Man läfst 6 bis 8 Stunden am Rückflufskühler kochen und destillirt dann den gröfsten Theil des Chlorids oder Anhydrids im Asbestbade ab. Man darf nicht ganz zur Trockne destilliren, weil sonst die an den Wänden des Kölbchens ansetzenden Theile etwas Essigsäure verlieren. Der Abdampfungsrückstand wird durch Wasser zersetzt, wobei sich eine zuerst syrupöse, aber alsbald krystallinisch werdende weifse Masse abscheidet, welche man durch einmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist in kleinen farblosen glänzenden Krystallen erhält. Dieselben zeigen vollständig das Verhalten der Tetracetylgallussäure von N a c h b a u r. Namentlich hebe ich hervor, dafs Eisenchlorid keine Tintenreaction mehr giebt, und dafs die weingeistige Lösung noch durch weingeistiges Bleiacetat gefällt wird. Wasser bewirkt beim Kochen anfangende Zersetzung, wie dieses gerade nach kurzem Kochen durch das Auftreten der Eisenreaction dargethan wird. Kalilösung bewirkt schon in der Kälte vollständige Zersetzung und in Folge derselben beobachtet man alsbald die rothe Färbung, welche Gallussäure mit Aetzalkalien erzeugt.

Der Mangel der Eisenreaction deutet schon darauf hin, dafs die acetylirte Gallussäure keine freien Phenolhydroxyle mehr enthält, andererseits aber ersehen wir aus der Fällbarkeit durch Bleiacetat, dafs noch ersetzbarer Wasserstoff in der Acetylverbindung zugegen sein müsse, Wasserstoff indessen, welcher keinem Phenolhydroxyl angehören kann. Ob drei oder vier Acetyle in die Gallussäure eingetreten sind, kann durch die Elementaranalyse kaum entschieden werden, da beide Verbindungen fast die gleiche Zusammensetzung besitzen.

	$C^7H^2(C^2H^3O)^4O^5$	$C^7H^3(C^2H^3O)^3O^5$
Kohlenstoff	53,25	52,70
Wasserstoff	4,14	4,06
Sauerstoff	42,61	43,24
	100,00	100,00.

Ich habe deshalb die Menge des Acetyls direct bestimmt und zu diesem Zwecke die Verbindung in der Siedehitze mit Magnesia zersetzt, was sehr leicht von Statten geht.

0,684 Grm. Substanz gaben 0,376 Pyrophosphat, entsprechend 0,2913 oder 42,6 pC. Acetyl.

Die analysirte Verbindung ist also *Triacetylgallussäure*

$$C^6H^2\begin{cases}CO.OH\\O.C^2H^3O\\O.C^2H^3O\\O.C^2H^3O\end{cases}$$

denn diese verlangt 43,5 pC. Acetyl, während die Tetraverbindung 51 pC. erfordern würde.

Die der Analyse unterworfene Verbindung war mehrmals umkrystallisirt worden und gab schliefslich eine äufserst schwache Eisenreaction. Der hierdurch angedeutete Verlust an Acetyl erklärt die Differenz des gefundenen gegenüber dem berechneten Werth.

Das Product der Einwirkung des Chlorbenzoyls auf Gallussäure hat Nachbaur nicht in einem genügend reinen Zustand erhalten können und er giebt deshalb die Formel $C^7H^4(C^7H^5O)^2O^5$ nur als eine annähernd mit der Analyse stimmende. Entwässerte Gallussäure löst sich beim Erwärmen in Chlorbenzoyl leicht auf. Läfst man die Lösung am Rückflufskühler kochen, so lange sich noch Salzsäuregas entwickelt, so erhält man schliefslich eine dunkel gefärbte Flüssigkeit, welche man am Besten sogleich mit dem etwa 50 fachen Volum absoluten Aethers versetzt. Hierbei scheidet sich eine pulverige nicht krystallinische Masse ab, welche nach dem Waschen mit Aether und Alkohol ein grauweifses Pulver darstellt (Substanz I). Die getrennte ätherische Lösung wurde der Destillation unterworfen, zuletzt auch der gröfste Theil des überschüssign Chlorbenzoyls im Oelbade abdestillirt und der dickflüssige braune Rückstand durch heifsen Weingeist zersetzt. Die Zersetzung nimmt einen Tag in Anspruch, da der Alkohol, selbst bei öfterem Durcharbeiten mit dem Pistill, nur langsam

eindringt. Man zerreibt dann die fest gewordene Masse mit Weingeist, welcher Benzoëäther und einen grofsen Theil des Farbstoffs aufnimmt, und so bleibt zuletzt ein amorphes graugelbes Pulver (Substanz II).

Chlorbenzoyl greift schon bei gewöhnlicher Temperatur das Glas stark an, bei weitem mehr natürlich bei längerem Kochen in Glasgefäfsen. Die in angegebener Weise dargestellten Verbindungen enthielten in der That 2 bis 2,5 pC. Asche (meist Kieselsäure). Aus Wasser läfst sich die Verbindung nicht reinigen, da sie darin ganz unlöslich ist, und auch in Weingeist ist sie selbst bei Siedehitze nur wenig löslich. Dagegen löst sie sich leicht in Benzin auf und die aus dieser Lösung durch Weingeist gefällte Verbindung enthält nur noch sehr geringe Mengen von Asche. Bei den folgenden Analysen ist die Asche in Rechnung gebracht :

Substanz I über Schwefelsäure getrocknet :

giebt 69,2 pC. C und 3,9 pC. H.

Dieselbe bei 100° geschmolzen und im Vacuo getrocknet, enthält :

69,7 pC. C und 3,75 pC. H.

Substanz II, ebenso behandelt, ergiebt :

69,7 pC C und 3,9 pC. H.

Dieselbe aus der Benzinlösung gefällt und ohne Anrechnung der Asche :

69,5 pC. C und 3,9 pC. H.

Die Verbindung ist hiernach nicht Dibenzoyl-, sondern *Tribenzoylgallussäure*, $C^6H^2\begin{cases}CO.OH\\(O.C^7H^5O)^3\end{cases}$.

	$C^{21}H^{14}O^7$	$C^{28}H^{18}O^8$	gef. Mittel
Kohlenstoff	66,67	69,71	69,53
Wasserstoff	3,70	3,74	3,86
Sauerstoff	29,63	26,55	—
	100,00	100,00.	

Tribenzoylgallussäure ist ein weifses Harz, welches gegen 85° zu erweichen anfängt, weder Geschmack noch Geruch besitzt und die oben angegebenen Löslichkeitsverhältnisse zeigt.

Mit Eisenchlorid zusammengerieben giebt es keine Färbung. Auch mit Aetzalkalien entsteht in der Kälte keine Färbung, die Zersetzung und Rothfärbung tritt aber beim Erwärmen alsbald ein. Es wäre sehr wohl möglich, dafs Nachbaur nur wegen Vernachlässigung des Aschengehalts zur Aufstellung seiner Formel veranlafst wurde. Es ist indessen zu beachten, dafs Nachbaur seine Verbindung in Alkohol sehr löslich fand, was bei meiner Verbindung entschieden nicht der Fall ist.

Bezüglich der von Nachbaur geäufserten Ansicht, dafs das Benzoëharz wohl eine der Benzoylgallussäure ähnliche Constitution besitzen möge, bemerke ich, dafs Benzoëharz gewöhnlich in Weingeist sehr löslich, dagegen in Benzin sehr wenig löslich ist *). Auch ist die etwa im Mittel $^1/_7$ betragende Ausbeute an Benzoësäure aus Benzoëharz eine für eine derartige Verbindung viel zu geringe. Im Uebrigen habe ich gefunden, dafs Tribenzoylgallussäure, in ähnlicher Weise wie Benzoëharz der Sublimation unterworfen, ein reichliches Sublimat von Krystallen liefert, welche zum gröfsten Theil aus Benzoësäure bestehen. Daneben aber sublimirt noch eine farblose Verbindung, welche sich in kalter Kalilauge nicht

*) Eine von den untersuchten Benzoësorten stammt aus einer etwa hundert Jahre alten Sammlung. Das Präparat ist seit mindestens 50 Jahren in nur mit aufgelegtem Glasdeckel verschlossenen Gefäfs aufbewahrt, besitzt aber immer noch den bekannten Vanillegeruch. — Die betreffende Sammlung wurde gegen 1780 von dem damaligen Grofsherzog von Toskana, Pietro Leopoldo, dem Bruder Josephs II. und als Leopold II. sein Nachfolger, angelegt. Es geschah diefs unter Beihülfe des Hofapothekers Höfer aus Cöln, des Entdeckers der toskanischen Borsäure, und unter Mitwirkung Torbern Bergman's, welcher als Gast des Grofsherzogs mit ihm Chemie trieb. Das hiesige Laboratorium besitzt noch eine als Wandtafel unter Bergman's Leitung ausgeführte Verwandtschaftstafel, sowie ein nach dem Leben ausgeführtes Medaillon von Bergman in Lebensgröfse.

auflöst, leichter als Benzoësäure schmilzt und beim Kochen mit Kali sich unter Bildung von Kaliumbenzoat auflöst, vielleicht Benzophenon.

In den eben beschriebenen Verbindungen ist der in der Gallussäure angenommene Phenolwasserstoff durch Säureradicale ersetzt, während der Carboxylwasserstoff noch vorhanden ist. Ersetzt man nun andererseits den Carboxylwasserstoff, so kann es als weiterer selbstständiger Beweis für die Gallussäureformel dienen, dafs in die so gewonnene Verbindung immer noch drei Säureradicale oder drei Metallatome eingeführt werden können. Keine Verbindung war hierzu mehr geeignet, als der Gallussäureäther. Einerseits sind die Aether reactionsfähiger als die Salze und es ist keine Zersetzung bei Einwirkung der Säurechloride zu befürchten, andererseits ist durch die Darstellung selbst angezeigt, dafs der Carboxylwasserstoff durch Aethyl ersetzt ist.

Der Gallusäther ist zuerst 1864 von Grimaux (Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1864, 404) durch Einwirkung von Salzsäure auf die Weingeistlösung der Gallussäure dargestellt worden. Einige Notizen über Darstellung und Eigenschaften dieses Aethers theile ich weiter unten nur in so weit mit, als dieselben nicht in einer in der Zwischenzeit erschienenen Abhandlung von Zwenger und Ernst (diese Annalen **159**, 27) — welchen die Arbeit von Grimaux gänzlich entgangen war — Erwähnung gefunden haben.

Was die Einführung von Metall an die Stelle des noch ersetzbaren Wasserstoffs betrifft, so ist Silber und Blei zur vollkommenen Ersetzung desselben jedenfalls am geeignetsten; Silber kann indessen in unserem Falle nicht angewandt werden, weil es durch die Gallussäure zu leicht reducirt wird. Die Darstellung einer Bleiverbindung haben schon Zwenger und Ernst versucht, konnten solche aber nicht von constanter Zusammensetzung erhalten. Ich erhielt eine derartige

Verbindung mit der gröfsten Leichtigkeit durch Eingiefsen der wässerigen Lösung des Aethers in überschüssig angewandte Lösung von Bleiacetat. Es fällt ein schweres weifses Pulver nieder, welches sich beim Austrocknen gelblich färbt.

Das im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Bleisalz verliert bei 100° nichts mehr an Gewicht. Bei 150 bis 160° verglimmt es langsam und hinterläfst, nach Behandlung mit Salpetersäure, 66,15 pC. Bleioxyd. Es entspricht diefs der Formel

$$\left.\begin{matrix} C^7H^2(C^2H^5)O^5 \\ C^7H^2(C^2H^5)O^5 \end{matrix}\right\}\overset{''}{Pb}{}^3,$$

für welche sich 66,27 pC. Bleioxyd berechnet.

Es sind also im Gallusäther noch *drei* Atome *nicht* basischen Wasserstoffs durch Metall ersetzbar.

Das eben erwähnte Bleisalz ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, wird aber von concentrirter Essigsäure aufgenommen. Zwenger und Ernst erhielten aus dieser Lösung ein krystallinisches, Essigsäure enthaltendes Salz, in welchem sie 42,8 bis 45,8 pC. Blei fanden. Es ist diefs ohne Zweifel ein zweisäuriges Salz von der Formel

$$C^6H^2\left\{\begin{matrix} CO.O.C^2H^5 \\ OH \\ OH \\ OPb.O.C^2H^3O \end{matrix}\right.$$

Diese Verbindung verlangt 44,7 pC. Blei.

Läfst man das trimetallische Bleisalz einige Tage mit Weingeist und Jodäthyl kochen, so bildet sich viel Jodblei. Dampft man das Filtrat auf dem Wasserbade ein und zieht den Rückstand mit Aether aus, so hinterläfst dieser ein Aethylderivat in Form eines sehr bitter schmeckenden, goldgelben, in Wasser kaum löslichen Syrups. Ich habe denselben nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustand erhalten können.

Nach dem Vorhergehenden mufs der Gallusäther ein triacetylirtes Derivat bilden können und es ist diefs in der That der Fall. Läfst man den Aether einige Stunden mit Acetanhydrid kochen, so scheidet dann Wasser ein sehr dickes gelbes Oel ab, welches acht Monate lang (vom April bis

Ende December 1871) sich nicht veränderte, seitdem aber anfängt an den Wänden des Gefäfses Krystalle anzusetzen, welche sich nicht in Wasser lösen, also kein Gallusäther sind. Der acetylirte Gallusäther ist also vielleicht ebenfalls eine krystallisirte Verbindung. Die Analyse ergab :

55,3 pC. C und 5,2 pC. H.

Die Formel $C^6H^2\begin{cases}CO.O.C^2H^5\\(O.C^2H^3O)^3\end{cases}$ verlangt :

55,5 pC. C und 5,0 pC. H.

Hiermit stimmt auch die mittelst Magnesia ausgeführte Acetylbestimmung, welche 39,8 pC. Acetyl gab, während sich nach der Formel 40 pC. berechnen.

Der Triacetylgallusäther ist ohne Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Weingeist. Er giebt weder Eisenreaction noch Bleifällung. Kochen mit Wasser bewirkt allmälige Zersetzung. Wird die Verbindung in der Wärme mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so bildet sich Rufigallussäure und auf Wasserzusatz entwickelt sich Essigäther.

Vorstehend mitgetheilte Versuche heben alle Einwürfe, welche man gegen die allgemein angenommene Formel der Gallussäure etwa hätte machen können. Nach den Principien, welche man heute als die bei der Formelarchitectur anzuwendenden betrachtet, mufs der Gallussäure die Formel $C^6H^2\begin{cases}CO.OH\\(OH)^3\end{cases}$ zukommen.

Bei der Darstellung des Gallusäthers mittelst Behandlung der warmen weingeistigen Gallussäurelösung mit Salzsäuregas wird allerdings, wie auch Zwenger und Ernst angeben, die Säure fast gänzlich ätherificirt; wenn man aber dann nach der Angabe von Grimaux und von Zwenger und Ernst zur Trockne eindampft, so findet man den zurückbleibenden

Gallusäther stark mit Gallussäure verunreinigt. Die concentrirter werdende Salzsäure wirkt nämlich zersetzend auf einen Theil des Aethers. Ja schon beim Umkrystallisiren des Aethers aus kochendem Wasser wird etwas Gallussäure zurückgebildet. Ich habe nach folgender einfacher Methode eine reichliche Ausbeute erzielt. Die in der Wärme mit Salzsäure gesättigte Lösung wird bis zur anfangenden Dickflüssigkeit bei etwa 70° abgedampft und dann ein Ueberschufs von kalkfreiem Baryumcarbonat eingerührt. Die so erhaltene teigige Masse trocknet schnell ein und läfst sich leicht pulvern. Der Gallusäther wird durch absoluten Aether ausgezogen und bleibt beim Verdunsten der abfiltrirten Lösung fast ungefärbt zurück, da die Baryumsalze einen grofsen Theil des Farbstoffs zurückhalten. Die Reinheit des so dargestellten Aethers wurde durch die Elementaranalyse verschiedener Präparate festgestellt.

Bei der trockenen Destillation des Gallusäthers entsteht ein reichliches krystallinisches Sublimat, welches Grimaux für Aethylpyrogallussäure hält. Wird der Aether langsam bei 200 bis 250° zersetzt, so destillirt zunächst Weingeist, es bildet sich das krystallinische Sublimat und es bleibt ein schwarzer Rückstand. Der Weingeist wurde am Geruch und durch Chloroformbildung nach Lieben erkannt. Der in Weingeist lösliche Theil des krystallinischen Sublimats ist gewöhnliche Pyrogallussäure, wie ich diefs durch die Reactionen und durch die Elementaranalyse dargethan habe. Sie bildet den Haupttheil des Sublimats; daneben findet sich eine geringe Menge eines in Weingeist nicht löslichen zinnoberrothen krystallinischen Körpers, welcher sich durch sein Verhalten zu Kali und zu Schwefelsäure leicht als Rufigallussäure zu erkennen giebt. Der schwarze Rückstand ist nicht reine Kohle, sondern enthält noch durch Kali ausziehbare Gallhuminsäure, $C^6H^3\begin{cases}OH\\O\end{cases}$.

Gallusäther mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt giebt Rufigallussäure, während zugleich Alkohol gebildet wird. Auf diese Versuche, sowie auch auf die Einwirkung von Phosphoroxychlorid und von Arsensäure, werde ich in der ausführlicheren Abhandlung über die künstliche Gerbsäure zurückkommen.

Die interessanten Beobachtungen von Zwenger und Ernst bezüglich des raschen Uebergangs des Gallusäthers in ellagsaures Alkali beim Erwärmen mit Alkalicarbonaten habe ich wiederholt und kann dieselben vollkommen bestätigen. Das Aethyl tritt hierbei in Form von Weingeist aus.

Florenz, Istituto superiore.

Ueber Anhydride der Salicylsäure;

von *Demselben.*

(Eingelaufen den 15. Mai 1872.)

Verbindungen, welche durch Entwässerung der Salicylsäure entstehen, sind von Gerhardt (diese Annalen 87, 159) und von Kraut (daselbst 150, 13) beschrieben worden. Gerhardt erhielt bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Natriumsalicylat einen in Weingeist löslichen Körper, welcher die Zusammensetzung des Salicylanhydrids $C^{14}H^{10}O^5 = 2C^7H^6O^3 - H^2O$ zeigt und dieselbe Verbindung beschreibt Kraut als Zersetzungsproduct der Acetosalicylsäure, bei welcher Zersetzung er noch eine zweite, als Trisalicylosalicylsäure bezeichnete Verbindung $C^{28}H^{18}O^9 = 4C^7H^6O^3 - 3H^2O$ erhielt. Gerhardt beschreibt ferner ein in Weingeist kaum lösliches zweites Product, welches er als Salicylid $C^{14}H^8O^4$

$= 2\,C^7H^6O^3 - 2\,H^2O$ betrachtet, obwohl die mitgetheilte Analyse (von Socoloff) nicht wohl zu dieser Formel stimmt. Kraut hat diesen Körper aufs Neue untersucht und glaubt ihn als Heptasalicylosalicylsäure $C^{56}H^{34}O^{17} = 8\,C^7H^6O^3 - 7\,H^2O$ betrachten zu müssen; ein einfacher zusammengesetztes Salicylid scheint nach ihm nicht zu existiren.

Das Salicylanhydrid Gerhardt's nennt Kraut Salicylosalicylsäure und spricht es als ein ätherartiges Anhydrid

$$\begin{matrix} C^6H^4\begin{cases} CO\,.\,OH \\ O- \end{cases} \\ C^6H^4\begin{cases} CO \\ OH \end{cases} \end{matrix}$$

an. Die Bildung der Verbindung aus Acetosalicylsäure $C^6H^4\begin{cases} CO\,.\,OH \\ O\,.\,C^2H^3O \end{cases}$ unter Austritt von *Acetanhydrid* spricht ohne Weiteres zu Gunsten der Formel

$$\begin{matrix} C^6H^4\begin{cases} CO\,.\,OH \\ O \end{cases} \\ C^6H^4\begin{cases} \\ CO\,.\,OH \end{cases} \end{matrix}$$

Zur Bildung eines ätherartigen Anhydrids müfste *ein* Acetyl als *Essigsäure* austreten und diese müfste sich dann mit dem zweiten Acetyl zu Acetanhydrid umsetzen, eine Reaction, welche nicht annehmbar erscheint. Es ist aufserdem zu bemerken, dafs das ätherartige Anhydrid, welches noch ein Phenolhydroxyl enthielte, die Eisenreaction geben müfste. Ich habe mich aber überzeugt, dafs das Salicylanhydrid *keine* Eisenreaction mehr giebt. Die Existenz der anderen Isomeren ist übrigens kaum zu bezweifeln.

Gelegentlich meiner Untersuchungen über Bildung von Digallussäure (Gerbsäure) bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Gallussäure habe ich mich auch mit analogen Umänderungsproducten der Salicylsäure beschäftigt. Die Reaction verläuft in sehr glatter Weise. Salicylsäure löst sich beim Erwärmen leicht in Phosphoroxychlorid auf, es entwickelt

sich reichlich Salzsäuregas, die zuerst klare Lösung trübt sich alsbald und setzt eine zerfliefsliche krystallinische Substanz an die Wände des Gefäfses ab. Nach Eigenschaften und Reactionen ist diese Substanz nichts anderes als Metaphosphorsäure. Nachdem die Salzsäureentwickelung sehr schwach geworden, giefst man von der Metaphosphorsäure klar ab, destillirt im Oelbade den gröfsten Theil des überschüssigen Oxychlorids über und zersetzt den Rückstand unter gleichzeitiger Abkühlung von Aufsen durch Einwerfen von Eisstücken. Die zuerst weiche, aber sehr bald erstarrende Masse wird mit Wasser ausgekocht, um veränderte oder zurückgebildete Salicylsäure zu entfernen, dann getrocknet und mehrmals mit siedendem absolutem Alkohol behandelt. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheidet sich zuerst etwas harzige Substanz ab und die hiervon abgegossene fast erkaltete Lösung setzt innerhalb eines Tages eine farblose Krystallmasse ab, welche man durch Umkrystallisiren aus Alkohol in grofsen kugelförmigen Aggregaten glänzender Blättchen und in den Stearinkrystallisationen sehr ähnlichen Ramificationen erhält, welche beim Eintrocknen stark zusammenschrumpfen.

Nach einmaligem Umkrystallisiren gab die im Vacuum getrocknete wasserfreie Substanz :

69,6 pC. C und 3,72 pC. H,

ein zweites Mal umkrystallisirt :

69,8 pC. C und 3,65 pC. H,

ein drittes Mal umkrystallisirt :

69,8 pC. C und 3,61 pC. H.

Diese Analysen führen zur einfachsten Formel des *Salicylids* :

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}\right\rangle = C^7H^4O^2,$$

welche 70 pC. C und 3,34 pC. H verlangt. Mit der doppelten Formel könnte die Verbindung als

$$C^6H^4\begin{Bmatrix}CO\\O\end{Bmatrix}\!\!>O \quad C^6H^4\{CO \qquad \text{oder} \qquad C^6H^4\begin{Bmatrix}O-CO\\CO-O\end{Bmatrix}C^6H^4$$

aufgefafst werden. Jedenfalls verläuft die Reaction nach der Gleichung :

$$2\,C^7H^6O^3 + POCl^3 = 2\,C^7H^4O^2 + PHO^3 + 3\,HCl.$$

Die Verbindung löst sich nicht in Wasser, giebt weder Eisenreaction noch Bleifällung und ist auch der Einwirkung des Acetylchlorürs nicht zugänglich.

Im Glasfaden im Oelbade erhitzt verhalten sich die drei Krystallisationen in gleicher Weise. Die Verbindung schmilzt zum gröfsten Theil bei 195 bis 200° und zersetzt sich dabei theilweise, so dafs erst bei 220 bis 225° alles flüssig wird. Beim Erkalten entsteht eine glasige Masse, welche auch nach vier Monaten nicht krystallinisch geworden war. Beim Kochen mit Kali bildet sich Salicylsäure; gegen Schwefelsäure verhält sie sich wie die folgende Verbindung.

Der in kochendem Weingeist kaum lösliche Theil des anfänglichen Products bildet eine völlig weifse harte Harzmasse, unlöslich in Wasser und selbst beim Kochen sehr wenig löslich in Weingeist, Aether und Benzin. Die Analyse ergab :

67,7 pC. C und 3,8 pC. H.

Nach wiederholtem Auskochen mit Alkohol :

67,6 pC. C und 3,7 pC. H.

Diese Zahlen stimmen sehr gut mit der Formel :

$$C^{28}H^{18}O^9 = 4\,C^7H^6O^3 - 3\,H^2O,$$

welche 67,5 pC. C und 3,6 pC. H verlangt. Ich will diese Substanz als *Tetrasalicylid* bezeichnen.

Tetrasalicylid erweicht bei etwa 205°, ist bei 230° vollkommen flüssig und zersetzt sich erst gegen 250°. Giebt keine Eisenreaction, aber die weingeistige Lösung fällt Bleiacetat flockig.

In kalter concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe. Wasser fällt aus dieser Lösung die Substanz zum Theil unverändert, theilweise aber geht sie in Salicylsäure über. Nach dem Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure fällt auf Wasserzusatz nichts mehr nieder und die Lösung enthält Sulfosalicylsäure *). Mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid erhält man kein Acetylderivat. Wäre aus dem Verhalten zu Eisenchlorid und zu Acetanhydrid wirklich zu schliefsen, dafs die Verbindung kein freies Phenolhydroxyl mehr enthalte, ein Schlufs, welcher bei so wenig reactionsfähigen Verbindungen, wie die vorliegende, nicht vollkommen sicher ist, so könnte man diesen Körper als ein erstes Anhydrid der Disalicylsäure betrachten, nach der Formel

$$\begin{array}{l} C^6H^4\left\{\begin{array}{l}CO.OH\\ O\end{array}\right. \\ C^6H^4\left\{\begin{array}{l}CO\\ \end{array}\right.\Big\}O \\ C^6H^4\left\{\begin{array}{l}CO\\ O\end{array}\right. \\ C^6H^4\left\{CO.OH.\right. \end{array}$$

Keinesfalls ist dieser Körper mit der von Prinzhorn analysirten Verbindung identisch (diese Annalen **150**, 15), denn letztere erweicht schon bei 70° und ist in Weingeist, Aether und Benzol löslich. Eher findet sich einige Aehnlichkeit mit der Heptasalicylosalicylsäure von Kraut, aber auch diese ist in Benzol leicht löslich. Es ist überhaupt zweifelhaft, ob die Trisalicylosalicylsäure von Kraut eine reine Substanz war. Die Darstellungsmethode (Erhitzen der Acetosalicylsäure auf 230 bis 240° bis zu weit fortgeschrittener Zersetzung) ist hierfür keine Garantie und auch die Analysen stimmen unter sich zu wenig überein, wenn man sie nach den mitgetheilten

*) Sulfosalicylsäure giebt mit Eisenchlorid nur noch eine rothe Färbung, etwa wie Bordeauxwein, während eine blofse Lösung von Salicylsäure in verdünnter Schwefelsäure noch die violette Färbung giebt.

Angaben richtig berechnet *). Es ergiebt sich dann, dafs eine Substanz von den Eigenschaften der Trisalicylosalicylsäure die Zusammensetzung der Heptaverbindung besafs. Letztere entsteht durch eine einfachere Reaction und scheint mir auch besser characterisirt als die Trisalicylosalicylsäure. Jedenfalls ist Fittig (diese Annalen **153**, 363) zu weit gegangen, wenn er „trotz vorhandener Untersuchungen" bei der Formel $C^7H^4O^2$ für das höchste Condensationsproduct stehen bleiben will.

Phosphoroxychlorid wirkt auf Nitrosalicylsäure (aus Salicin) in gleicher Weise wie auf Salicylsäure, jedoch etwas schwieriger. Die Säure löst sich unter Salzsäureentwickelung und es scheidet sich Metaphosphorsäure ab. Nach dem Auskochen mit Wasser bleibt ein weifses, in Alkohol lösliches Harz. Ich habe dasselbe nicht näher untersucht. Dafs es ein Condensationsproduct ist, beweist der Umstand, dafs Kochen mit Säuren oder Alkalien das Harz wieder in Nitrosalicylsäure überführt.

Gelegentlich dieser Condensationsproducte der Salicylsäure erwähne ich eines Condensationsproducts aus Salicylaldehyd, welches ich vor mehreren Jahren bei Untersuchungen über Derivate des Helicins erhalten habe. Mischt man gepulvertes

---

*) Nach diesen Annalen **150**, 15 :

			Prinzhorn	Gefunden	
28 C	336	67,50	68,03	67,96	67,11
18 H	18	4,01	3,95	4,07	4,07
9 O	144	28,49	—	—	—
	498	100,00.			

Nach den Analysen richtiger berechnet :

67,50	68,60
3,62	3,95 u. s. w.
28,88	—
100,00.	

Es findet sich also im Kohlenstoffgehalt eine Differenz von 1,5 pC. zwischen den verschiedenen Analysen.

entwässertes Helicin mit Phosphoroxychlorid bis zur Consistenz eines dünnen Breies und läfst diesen einen Tag lang in einem Kochfläschchen mit aufgesteckter Chlorcalciumröhre bei mittlerer Temperatur stehen, so entwickelt sich Salzsäure und es bildet sich eine scharlachrothe nicht krystallinische Substanz. Entfernt man das überschüssige Oxychlorid durch wasserfreien Aether und behandelt den Rückstand mit Wasser, so erfolgt heftige Reaction unter reichlicher Entwickelung von Salzsäure. Man mufs deshalb die Masse unter Abkühlung von aufsen langsam durch Eiswasser zersetzen. Man wäscht zuerst einige Male durch Decantation und sammelt schliefslich die rothe Substanz mittelst der Filtrirpumpe. Die Waschwasser enthalten eine Phosphorsäureverbindung der Glycose. Die rothe Verbindung löst sich nicht in Wasser und Aether, sehr wenig in Alkohol. Mit prachtvoll violetter Farbe löst sie sich in verdünnten Alkalien und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder in rothen Flocken gefällt. Ich habe in dieser Weise einen Theil anhängender Phosphorsäure entfernen können. Indessen reifst die rothe Verbindung bei dem Ausfällen durch Säuren etwas Phosphorsäure mit sich, welche dann bei der Analyse die Verbrennung sehr erschwert. Selbst beim Mischen mit pulverigem Kupferoxyd und Ueberleiten von Sauerstoff erfolgt die Verbrennung mit grofser Schwierigkeit. Die Reinigung durch Auflösen in Kalilauge kann nicht öfters wiederholt werden, da die alkalische Lösung nicht allein, sondern auch schon die feuchte Substanz sich leicht oxydirt und mifsfarbig wird. Die Analysen stimmen in der That sehr wenig überein. Aufser einer Anzahl von Bestimmungen, bei welchen auch nicht annähernde Resultate erzielt wurden, wurden bei drei Präparaten als höchste Werthe erhalten :

Kohlenstoff	70,7	71,7	74,0
Wasserstoff	4,7	4,6	5,0.

Die Formel des Disalicylaldehyds

$$C^{14}H^{10}O^{3} = 2\,C^{7}H^{6}O^{2} - H^{2}O$$ *)

verlangt 74,3 pC. C und 4,4 pC. H. Wenn nun auch die rothe Verbindung eine solche Condensation (oder wahrscheinlicher ein Derivat derselben) darstellt, so sind doch die Analysen nicht beweisend dafür. Es ist mir auch nicht gelungen die Verbindung wieder in Salicylhydrür umzuwandeln. Bei der Bildung der Verbindung ist der Sauerstoff der Luft ohne Einflufs, da sie auch in einer Kohlensäureatmosphäre entsteht. Sie hat durchaus *keine* Aehnlichkeit mit der rothen Verbindung, welche bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Salicin entsteht. Auch durch Phosphoroxychlorid kann sie aus Salicin nicht erhalten werden; ebensowenig entsteht sie aus Helicin durch concentrirte Schwefelsäure **). — Dagegen kann sie mit Phosphoroxychlorid direct aus Salicylaldehyd dargestellt werden, entsteht hierbei aber viel schwieriger als aus Helicin. Das Salicylhydrür färbt sich hierbei im Verlaufe mehrerer Tage erst grün, dann blau, dann violett und gesteht endlich zu einem Brei der rothen Verbindung. Benzaldehyd und Cuminol werden durch das Oxychlorid nicht verändert. Sie lösen sich

*) Nach den Angaben von Perkin (diese Annalen **145**, 299), welche durch Zwenger und Kornemann (diese Annalen, Suppl. **8**, 42) bestätigt wurden, ist das durch Einwirkung verschiedener Säurechloride auf Salicylaldehyd entstehende krystallinische Product, welches bereits früher von Ettling und von Cahours beobachtet wurde, als das eigentliche Disalicylaldehyd zu betrachten. Zwenger und Kornemann erhielten es auch durch Phosphorchlorür. Ich werde gelegentlich versuchen, ob dieser Körper bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid in die oben beschriebene rothe Verbindung übergeführt werden kann.

**) Fügt man zur rothen Lösung von Salicin in wenig concentrirter Schwefelsäure überschüssige Kalilauge, so bemerkt man vor der Entfärbung eine schnell verschwindende rothviolette Färbung. Besser sieht man sie, wenn man das Salicin in Kalilauge löst und die Schwefelsäure längs der Wand des Schälchens zufliefsen läfst. — In Schwefelsäure gelöstes Populin zeigt mit Kalilauge dieselbe Reaction.

darin auf, scheiden sich aber selbst nach einer Woche auf Wasserzusatz unverändert wieder ab.

Es ist bereits weiter oben angegeben worden, dafs bei Einwirkung des Oxychlorids auf Helicin neben der rothen Substanz noch ein Körper entsteht, der sich mit Wasser in Salzsäure und Zuckerphosphorsäure zersetzt. Die in letzterer enthaltene Säure ist Pyrophosphorsäure und die Zersetzung wird mit vieler Wahrscheinlichkeit durch folgende Gleichung ausgedrückt :

$$\underset{\text{Helicin.}}{2\left\{\begin{matrix} C^6H^{10}O^5 \\ C^7H^6O^2 \end{matrix}\right\}} + 2\,POCl^3 = \underset{\text{Rothe Substanz.}}{C^{14}H^{10}O^3} + 2\,HCl + \underset{\text{Chlorür der Zuckerphosphorsäure.}}{\begin{matrix} C^6H^{10}O^5\left\{\begin{matrix} PO\,.\,Cl^2 \\ O \end{matrix}\right. \\ C^6H^{10}O^5\left\{PO\,.\,Cl^2\right. \end{matrix}}$$

Die Zuckerphosphorsäure hätte dann die Zusammensetzung

$$\begin{matrix} C^{16}H^{10}O^5\left\{\begin{matrix} PO\left\langle\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right. \\ O \end{matrix}\right. \\ C^{16}H^{10}O^5\left\{PO\left\langle\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right.\right. \end{matrix}$$

welche auch den Analysen der Salze in der That entspricht.

Bereits vor zwei Jahren hatte ich D. Amato veranlafst, diese Zuckerphosphorsäure etwas eingehender zu untersuchen, und er hat später seine Resultate in der Gazzetta chimica 1, 56 mitgetheilt, woraus eine kurze Notiz in die Berichte d. d. chem. Gesellsch. 1871, 413 übergegangen ist. Die Natur der Reaction zwischen Phosphoroxychlorid und Helicin war mir damals nicht recht klar, so dafs ich mir auch keine richtige Vorstellung über die entstehende Zuckerphosphorsäure bilden konnte. Die Formeln, welche seiner Zeit Amato (unter meiner Mitwirkung) für die Salze der Säure gegeben hat, sind daher nur die einfachsten, welche den Analysen entsprechen. Diese Formeln der Salze lassen aber ihre Beziehungen zu einander und zu der obigen Formel des Chlorids, aus welchem sie entstehen, durchaus nicht erkennen. Ich gebe daher im Folgenden, zugleich mit den Resultaten der von Amato ausge-

führten Untersuchung, neuere, den Analysen Amato's vollkommen entsprechende Formeln, welche allen Beziehungen Genüge leisten.

Die von der Zersetzung des Helicins durch das Oxychlorid herrührenden Waschwasser wurden zunächst durch Natriumcarbonat vollständig neutralisirt, bis zur Syrupconsistenz eingedunstet und der Rückstand mit Weingeist ausgezogen, wobei Chlornatrium und Natriumphosphat ungelöst blieb. Die alkoholische Lösung wurde in gelinder Wärme eingedunstet und der Rückstand noch zweimal in gleicher Weise mit absolutem Alkohol behandelt. Es blieb schliefslich eine in absolutem Alkohol vollständig lösliche, leicht pulverisirbare, hygroscopische, gelblich gefärbte glasige Masse, welche sich durch Kohle vollkommen ungefärbt erhalten liefs. Sie ist sehr löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung giebt die gewöhnlichen Reactionen auf Phosphorsäure und Glycose erst nach Zerstörung durch Erhitzen mit Schwefelsäure. Dieses Salz ist die Verbindung:

$$\begin{matrix} C^6H^{10}O^5 \\ \\ C^6H^{10}O^5 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} PO(ONa)^2 \\ O \\ PO(ONa)^2 \end{matrix}\right. + H^2O.$$

	Berechnet.	Amato.
Natriumpyrophosphat	43,7	43,5 bis 43,8
Phosphor	10,2	10,3.

Es wurde besonders nachgewiesen, dafs die Asche aus Natriumpyrophosphat bestand. Essigsäureanhydrid wirkt nicht in glatter Weise ein, sondern zersetzt die Verbindung in Glycose, Natriumphosphat und saures Natriumacetat. Die wässerige Lösung des Natriumsalzes fällt weder Chlorbaryum noch Bleiacetat. Aus dem Natriumsalz wurde wieder die freie Säure dargestellt. Man behandelte die concentrirte wässerige Lösung mit der zur Bildung von Natriumbisulfat genau hinreichenden Menge Schwefelsäure und zog die Säure durch Alkohol aus. Man sättigte mit Bleicarbonat bis zu nur noch schwach saurer

Reaction und reinigte die nach einiger Concentration sich abscheidende krystallinische Substanz durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol. Man erhielt dann prächtige seidenglänzende Nadeln, welche sich in Wasser mit schwach saurer Reaction lösen; sie sind auch in Alkohol löslich, nicht aber in Aether, schmelzen bei 187° und zersetzen sich schon bei 190°. Sie entsprechen der Formel:

$$\begin{array}{l} C^6H^{10}O^5\left\{PO\left\{\begin{array}{l}OH\\O\end{array}\right.\right. \\ \quad\quad\quad\;\; O \quad\quad\quad >Pb. \\ C^6H^{10}O^5\left\{PO\left\{\begin{array}{l}O\\OH\end{array}\right.\right. \end{array}$$

	Berechnet	Amato
P^2PbO^6	51,6	51,3—51,5.

wobei **Amato** wiederum nachwies, dafs die Asche aus Bleimetaphosphat bestand.

Sättigt man die freie Säure wie oben angegeben mit Bleicarbonat und digerirt dann die Lösung längere Zeit in gelinder Wärme mit überschüssigem frisch gefälltem Bleioxydhydrat, so erhält man eine alkalisch reagirende Lösung, welche ein anderes weniger gut krystallisirendes Bleisalz liefert. Dieses hinterläfst beim Verbrennen nach **Amato**'s Bestimmung 75,4 pC. Rückstand, entsprechend der Formel:

$$\begin{array}{l} C^6H^{10}O^5\left\{PO\left\{\begin{array}{l}O.Pb.OH\\O.Pb\end{array}\right.\right. \\ \quad\quad\quad\;\; O \quad\quad\quad\quad >O \\ C^6H^{10}O^5\left\{PO\left\{\begin{array}{l}O.Pb\\O.Pb.OH\end{array}\right.\right. \end{array} \quad \text{oder} \quad C^6H^{10}O^5\left\{\begin{array}{l}O\text{———}\\PO\left<\begin{array}{l}O.Pb\\O.Pb.OH.\end{array}\right.\end{array}\right.$$

welche 75,2 pC. ($P^2Pb^3O^8 + PbO$) hinterlassen sollte.

Jodäthyl wirkt auf diese Bleisalze nicht in einfacher Weise ein.

Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid und Phosphoroxychlorid auf Glykose, worüber **Baeyer** vor einigen Jahren eine Notiz veröffentlicht hat (Berichte d. d. chem. Gesellsch. 1869, 54), bildet sich wahrscheinlich ebenfalls ein Chlorid der Zuckerphosphorsäure.

Ueber Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf einige Säuren;

von *Demselben.*

Bei der Einwirkung des Oxychlorids auf Salicylsäure entsteht Metaphosphorsäure und ich habe daher in der vorstehenden Mittheilung für diese Reaction die Gleichung

$$2\,C^7H^6O^3 + POCl^3 = 2\,C^7H^4O^2 + PHO^3 + 3\,HCl$$

gegeben. Die Abscheidung der Metaphosphorsäure beginnt erst, nachdem die Reaction einige Zeit im Gange war, und es ist mir sehr wahrscheinlich, dafs diese Säure nicht in primärer Reaction entsteht, sondern dafs sie das Product von zwei aufeinander folgenden Umsetzungen ist, nämlich :

I. $6\,C^7H^6O^3 + 2\,POCl^3 = 6\,C^7H^4O^2 + 2\,PH^3O^4 + 6\,HCl.$

II. $2\,PH^3O^4 + POCl^3 = 3\,PHO^3 + 3\,HCl.$

Dafs die hier als zweite Phase gegebene Umsetzung der Wirklichkeit entspricht, habe ich in directer Weise dargethan. Phosphorsäure PH^3O^4 löst sich in überschüssigem Oxychlorid unter schwacher Erwärmung. Bringt man die klare Lösung in einem Kochfläschchen an das untere Ende eines Rückflufskühlers und erwärmt allmälig, so beobachtet man bei etwa 50° reichliche Salzsäureentwickelung. Nach kurzer Zeit trübt sich die Lösung und setzt zuerst weifse Häute, später gallertartige Klumpen ab. Erhitzt man zum Kochen, so lange sich noch Salzsäure entwickelt und destillirt dann das überschüssige Oxychlorid ab, so bleibt eine reichliche Menge von Metaphosphorsäure.

Dafs bei der Einwirkung des Oxychlorids auf Natriumacetat kein normales Natriumphosphat, sondern Metaphosphat erhalten wird, ist bereits früher von Geuther (diese Annal. **123**, 113) dargethan worden. Ohne Zweifel entsteht aber auch hier das Metaphosphat aus primär gebildetem normalem

Phosphat in einer secundären Umsetzung : $2 PNa^3O^4 + POCl^3 = 3 PNaO^3 + 3 NaCl$.

Das Oxychlorid zersetzt selbst die concentrirte Schwefelsäure unter Salzsäureentwickelung und Bildung von Metaphosphorsäure. Die Reaction ist hier aber eine complicirtere, da ein Theil der Schwefelsäure unerwarteter Weise in *Chlorschwefel* übergeführt wird. Giefst man den stark nach Chlorschwefel riechenden flüssigen Antheil des Productes der Reaction in Eiswasser, so scheidet sich zuerst Chlorschwefel ab, welcher sich aber alsbald unter Abscheidung von Schwefel zersetzt.

Bei der Einwirkung des Oxychlorids auf Gallussäure bildet sich ebenfalls Metaphosphorsäure und eine eigenthümliche Verbindung $C^{14}H^8(\overset{''}{P}OCl)O^9$, welche mit Wasser Digallussäure $C^{14}H^{10}O^9$ (Gerbsäure) bildet. Auf diese Reaction werde ich in der betreffenden Abhandlung ausführlicher zurückkommen.

Interessant ist auch die Einwirkung des Oxychlorids auf Phenolsulfosäure. Es bildet sich dabei ein Anhydrid von zwei Moleculen der Säure.

$$2 C^6H^6SO^4 - H^2O = C^{12}H^{10}S^2O^7.$$

Es ist diefs meines Wissens das erste Beispiel eines Anhydrids einer Sulfosäure. Es ist ein ätherartiges Anhydrid, welches ein Acetylderivat bildet und einige merkwürdige Eigenschaften besitzt, welche in Kurzem veröffentlicht werden sollen.

Das Oxychlorid scheint allgemein angewandt werden zu können, um polyvalente Säuren direct in Anhydride zu verwandeln. Einige vorläufige Versuche mit Weinsäure, Milchsäure, Aepfelsäure und Citronensäure scheinen diefs zu bestätigen. Das Derivat der Weinsäure scheint identisch zu sein mit der früher in diesen Annalen **125**, 129 von mir beschriebenen Ditartrylsäure. Die Milchsäure bildet bei längerer Einwirkung auch Lactid. — Milchsäure und Citronensäure

unterliegen dabei aber auch noch anderen tiefer gehenden Zersetzungen.

Interessante Resultate könnten sich etwa noch bei Isäthionsäure, Sulfosalicylsäure und bei der (noch nicht bekannten) Sulfopyrogallussäure ergeben. Sollte mir die Darstellung der letzteren gelingen, so hoffe ich damit eine geschwefelte Gerbsäure erhalten zu können.

Florenz, Istituto superiore, Mai 1872.

Ueber eine neue Nitrosäure;

von *H. A. Kullhem.*

(Eingelaufen den 25. April 1872.)

Wenn man Campher mit Salpetersäure kocht, so wird er zu Camphersäure oxydirt und diese krystallisirt beim Erkalten auf der Oberfläche der Flüssigkeit; wird aber das Kochen fortgesetzt, so wird die Camphersäure zu flüssiger Camphresinsäure oxydirt und man bekommt beim Erkalten keine Krystalle.

Bei noch längerem Kochen geht die Oxydation noch weiter und man erhält wieder einen krystallinischen Körper, aber dieser setzt sich auf dem Boden des Gefäfses ab. Zur Darstellung dieses krystallinischen Körpers habe ich gewöhnlich die Mutterlauge von der Bereitung der Camphersäure gebraucht.

Diese Mutterlauge, die nach Schwanert's Angaben neben Camphresinsäure und ein wenig Camphersäure noch zwei intermediäre unbenannte Säuren enthalten soll, wurde

in einer Retorte nach Zusatz von ziemlich viel gewöhnlicher und ein wenig rauchender Salpetersäure längere Zeit unter Zurückgiefsen des Destillats gekocht.

Nach sechs bis zehn Tagen wurde das Kochen abgebrochen, und waren nur wenig Camphresinsäure und viel Salpetersäure angewandt worden, so schlug sich beim Erkalten der concentrirten Flüssigkeit ein krystallinischer Körper nieder. Wurde dagegen viel Camphresinsäure angewandt, so wurde auch die concentrirte Flüssigkeit mehr dickflüssig, ohne einen festen Körper beim Erkalten abzuscheiden, aber durch starkes Schütteln kam ein solcher doch zum Vorschein.

Die durch Stehen geklärte Flüssigkeit wurde dann abgegossen und der Bodensatz mit Beihülfe von Wasser auf ein Filter gebracht, mit kaltem Wasser gewaschen und dann zwischen Fliefspapier geprefst. Nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser wurde er rein.

Die so gewonnene Substanz ist eine Säure, die ich *Dinitrohephtylsäure* nennen will.

Die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

I. 0,579 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer 0,738 Kohlensäure und 0,258 Wasser, entsprechend 34,77 pC. C und 4,94 pC. H.

II. 0,614 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer 0,789 Kohlensäure und 0,275 Wasser, entsprechend 35,05 pC. C und 4,97 pC. H.

III. 0,31 Grm. Substanz gaben nach der Methode von Dumas 37 CC. Stickstoff bei 21° und 749,07 MM. Druck, entsprechend 13,38 pC. N.

Die Formel $C_6H_{10}(NO_2)_2O_2$ verlangt:

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_6	72	34,95	34,77	35,05	—
H_{10}	10	4,85	4,94	4,97	—
N_2	28	13,59	—	—	13,38
O_6	96	46,61	—	—	—
	206	100,00.			

Die Dinitrohephtylsäure löst sich wenig in kaltem, leichter in heifsem Wasser und krystallisirt beim Erkalten der heifsen Lösung in feinen weifsen Blättern. Unter dem Mikroscop erscheinen die Krystalle als rhombische Tafeln, deren spitze Winkel meistentheils abgestumpft sind.

In Alkohol und Aether ist die Säure leicht löslich. Bei 100° verflüchtigt sie sich nur in Spuren, aber bei 140° schon in sichtbaren Dämpfen, die sich zu glänzenden Krystallen verdichten. Bei 215° schmilzt sie unter Zersetzung.

Von concentrirter Schwefelsäure wird sie bei gelindem Erhitzen aufgelöst und krystallisirt beim Erkalten wieder unverändert aus.

Ihre Salze werden etwa bei 150° unter schwacher Verpuffung zersetzt.

Dinitrohephtylsaures Natrium, erhalten durch Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Natrium, krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten in grofsen, in Wasser leicht löslichen, schiefen rhombischen Tafeln, deren Kanten zugeschärft sind. Die Krystalle bekommen an der Luft ein verwittertes Aussehen.

I. 0,287 Grm. lufttrockenes Salz verloren beim Erhitzen bis zu 120° 0,069 Wasser und gaben 0,067 schwefelsaures Natrium, entsprechend 24,04 pC. Wasser und 7,56 pC. Natrium.

II. 0,402 Grm. lufttrockenes Salz gaben 0,093 schwefelsaures Natrium, entsprechend 7,49 pC. Natrium.

Die Formel $C_6H_9(NO_2)_2NaO_2 + 4H_2O$ verlangt :

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
$C_6H_9(NO_2)_2O_2$	205	—	—	—
Na	23	7,67	7,56	7,49
$4H_2O$	72	24,00	24,04	—

Dinitrohephtylsaures Ammonium. — Die Säure löst sich sehr leicht in Ammoniakflüssigkeit und diese Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen setzt sehr schöne Krystalle

ab, die zum monoklinoëdrischen System gehören, und, wie es scheint, die Combination $\infty P . 0 P . - P - m P \infty$ darstellen. Das Salz erlitt bis zu 120° erhitzt keinen Verlust.

0,632 Grm. lufttrockenes Salz gaben 0,622 Platinsalmiak, entsprechend 7,93 pC. NH_4.

Die Formel $C_6H_9(NO_2)_2(NH_4)O_2$ verlangt :

	Berechnet		Gefunden
$C_6H_9(NO_2)_2O_2$	205	—	—
NH_4	18	8,07	7,93.

Dinitrohephtylsaures Baryum. — Das Salz wurde durch Neutralisation einer Säurelösung mit Barytwasser erhalten. Bei langsamem Verdunsten setzt die concentrirte Lösung prismatische Krystalle ab, die luftbeständig sind.

I. 0,706 Grm. lufttrockenes Salz verloren beim Erhitzen bis zu 120° 0,106 Wasser, entsprechend 15,01 pC. Wasser.

II. 0,563 Grm. lufttrockenes Salz gaben 0,205 schwefelsaures Baryum, entsprechend 21,41 pC. Baryum.

Die Formel $C_6H_9(NO_2)_2BaO_2 + 2^1/_2\, H_2O$ verlangt :

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
$C_6H_9(NO_2)_2O_2$	205	—	—	—
Ba	68,5	21,51	—	21,41
$2^1/_2\, H_2O$	45	14,13	15,01	—

Dinitrohephtylsaures Calcium. — Das Salz wurde auf ähnliche Weise wie das Baryumsalz erhalten. Die concentrirte Lösung setzt beim Stehen zu kleinen Büscheln vereinigte feine Nadeln ab.

I. 0,483 Grm. lufttrockenes Salz verloren beim Erhitzen bis zu 125° 0,05 Wasser und gaben 0,13 schwefelsaures Calcium, entsprechend 10,35 pC. Wasser und 7,92 pC. Calcium.

II. 0,287 Grm. lufttrockenes Salz verloren beim Erhitzen bis zu 120° 0,029 Wasser und gaben 0,077 schwefelsaures Calcium, entsprechend 10,11 pC. Wasser und 7,89 pC. Calcium.

Die Formel $C_6H_9(NO_2)_2CaO_2 + 1^1/_2\, H_2O$ verlangt :

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
$C_6H_9(NO_2)_2O_2$	205	—	—	—
Ca	20	7,94	7,92	7,89
$1^1/_2H_2O$	27	10,71	10,35	10,11.

Dinitrohephtylsaures Silber wird als weifses krystallinisches Pulver erhalten, wenn eine concentrirte Lösung von dinitrohephtylsaurem Ammonium mit salpetersaurem Silber vermischt wird. Das Salz ist wasserfrei, löst sich schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser und krystallisirt beim Erkalten der heifsen Lösung in vier- und achtseitigen quadratischen Tafeln.

I. 0,609 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer 0,5025 Kohlensäure und 0,162 Wasser, entsprechend 22,50 pC. C und 2,96 pC. H.

II. 0,4645 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer 0,383 Kohlensäure und 0,1255 Wasser, entsprechend 22,49 pC. C und 3,00 pC. H.

III. 0,669 Grm. Substanz gaben 0,306 Chlorsilber, entsprechend 34,42 pC. Ag.

IV. 0,892 Grm. Substanz gaben 0,4065 Chlorsilber, entsprechend 34,30 pC. Ag.

Die Formel $C_6H_9(NO_2)_2AgO_2$ verlangt :

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_6	72	23,00	22,50	22,49	—	—
H_9	9	2,88	2,96	3,00	—	—
N_2	28	8,95	—	—	—	—
Ag	108	34,50	—	—	34,42	34,30
O_6	96	30,67	—	—	—	—
	313	100,00.				

Untersuchungen über die anorganischen Bestandtheile des Blutes;

von *Adolf Jarisch* *), stud. med.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handels-Academie.)

I. Blut von Hunden, deren Körpertemperatur auf einen normalen Zustand schliefsen liefs.

Die Blutproben für meine Analysen habe ich im Laboratorium des Herrn Prof. Stricker und unter der gütigen Mitwirkung des letzteren in folgender Weise gewonnen.

Es wurde ein grofser Hund auf dem Operationstisch befestigt, die Arteria carotis blofsgelegt und ein Schenkel einer rechtwinkelig gebogenen Canüle, gegen das Herz gerichtet, lege artis eingebunden. Der eingebundene Schenkel hatte eine Länge von etwa 3 Cm. Der andere frei und nunmehr von dem Thiere senkrecht abstehende Schenkel mafs etwa 10 Cm.

Vor Ausführung dieser Operation war ein sorgfältig gereinigter und getrockneter Literkolben sammt eingeriebenem Glasstöpsel gewogen und bis nahe (1 bis $1^1/_2$ Cm.) an die Mündung in einer Kältemischung vergraben worden. Nun wurde das Gefäfs sammt der Kältemischung an das Thier herangeschoben, der Glasstöpsel entfernt und der lange Schenkel der Canüle in und durch den Hals des Kolbens so weit als möglich vorgeschoben. Bei unserer Vorrichtung dürfte die Mündung der Canüle bis an die Wurzel des Kolbenhalses gereicht haben.

Nachdem diese Anordnung getroffen war, wurde die centrale Ligatur (Klemme) geöffnet und die Strömung 1 bis

---

*) Aus den medicinischen Jahrbüchern 1871 mitgetheilt.

$1\frac{1}{2}$ Minuten im Gange gelassen. Dann wurde die Arterie wieder gesperrt, die Canüle so sorgfältig aus dem Halse des Kolbens gezogen, dafs keine Blutspuren haften blieben, und der Glasstöpsel wieder eingesetzt. Nach drei bis vier Stunden wurde der Kolben von der Kältemischung befreit und in das chemische Laboratorium gebracht.

Die Vortheile dieser Methode sind folgende :

Indem das Blut aus der Arterie direct in einen beträchtlich abgekühlten und mit enger Mündung versehenen Raum fliefst, ist die Abgabe von Wasser in Form von Dämpfen während des Blutlasses auf ein zu vernachlässigendes Mafs reducirt. Der enghalsige und verschlossene Kolben schützt uns vor ferneren Verlusten bis zum Ablaufe der zweiten Wägung. Durch das Frieren verliert das Blut seine Gerinnungsfähigkeit, und wir können es daher, nachdem es wieder aufgethaut ist, mit Bequemlichkeit in andere Gefäfse überführen.

Zuweilen bildeten sich trotz des Frierens kleine Gerinnsel, die aber das Ausleeren des Kolbens nicht wesentlich erschwerten.

Nachdem das gefrorene Blut aufgethaut war und die Temperatur des Wagezimmers angenommen hatte, wurde der gefüllte Kolben gewogen, das Blut in eine geräumige Porcellanschale gebracht, mit destillirtem Wasser sorgfältig nachgespült und die ganze Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft.

Die Schale mit dem eingedampften Blute wurde mit einer etwas gröfseren Schale bedeckt, in einer Muffel bei allmälig steigender Temperatur so lange erhitzt, bis keine Producte der trockenen Destillation mehr auftraten und der Rückstand eine sehr poröse kohlige Masse darstellte. Um jeden Verlust

von Chloriden zu vermeiden wurde die Muffel nur so weit erhitzt, dafs kaum sichtbare Rothgluth stattfand *).

Da zur vollständigen Verbrennung der Kohle während längerer Zeit stark erhitzt werden mufs, dadurch aber leicht Chlorkalium und Chlornatrium in ganz erheblicher Menge sich verflüchtigen können, so wurde die Blutkohle zunächst befeuchtet, zerrieben und dreimal nach einander mit heifsem Wasser digerirt, um die löslichen Salze möglichst vollständig von der Kohle zu trennen; die wässerige Lösung filtrirte man durch ein Filter, welches mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen und mit Wasser gewaschen war. Die Kohle wurde sammt dem Filter partieenweise in eine gewogene Platinschale eingetragen und bei schwacher Rothgluth verascht, die Lösung aber in einer Platinschale zur Trockne verdampft, der Rückstand schwach geglüht, um die organische Substanz zu zerstören, hierauf in Wasser gelöst. Die filtrirte Flüssigkeit wurde der aus der Kohle erhaltenen Asche zugefügt, das Ganze eingedampft, die hierauf resultirende Gesammtasche bei 120° C. bis zum constanten Gewichte getrocknet und gewogen.

Wenn man genau nach der eben besprochenen Methode arbeitet, so erhält man die Asche des Blutes ohne Verlust in Form eines lockeren braunrothen Pulvers, welches in Säuren

*) Diese Operation der Verkohlung des Blutes erfordert viel Sorgfalt und Aufmerksamkeit; es ist zweckmäfsig, die Vorderwand der Muffel am Beginne der Erhitzung offen zu lassen, damit man das Fortschreiten des Processes genau beobachten kann. Da die Masse Anfangs ungeheuer schäumt, so mufs das Feuer unter der Muffel zuerst ein sehr gelindes sein und nur ganz allmälig gesteigert werden; wendet man von vornherein zu starkes Feuer an, so ist ein Ueberschäumen der Masse selbst bei Anwendung sehr geräumiger Gefäfse unvermeidlich. Wenn in letzterer Hinsicht Gefahr droht, kann man oft noch die Substanz dadurch retten, dafs man die Schale mit einer geeigneten Zange aus der Muffel hebt und die aufgeschäumte Masse mit einem Platinspatel zusammendrückt.

leicht und vollständig löslich ist und sich zur Analyse deshalb vortrefflich eignet. Würde beim Verkohlen und Veraschen zu grofse Hitze angewendet, so wäre erstens Gefahr vorhanden, dafs sich ein Theil der Chloride der Alkalimetalle verflüchtigt, dafs ferner die phosphorsauren Salze verändert werden, und dafs endlich die Aschenbestandtheile schmelzen, wobei leicht die Glasur des Porcellans angegriffen und die Asche als eine compacte, für Lösungsmittel schwer zugängliche Masse erhalten würde.

Da das Blut, wie schon früher angegeben wurde, in einem tarirten, mit einem Glasstöpsel verschliefsbaren Glaskolben aufgefangen wird und demnach genau gewogen werden kann, da ferner beim Einäschern des Blutes gar nichts verloren geht, so müfste sich aus dem Gewichte der in der Platinschale nach dem Trocknen bleibenden Asche der Procentgehalt des Blutes an Aschenbestandtheilen ergeben. Diese Bestimmung wird aber immer nur eine näherungsweise sein können, da sie mit unvermeidlichen Fehlern behaftet ist; denn einerseits gelingt es niemals, die letzten Spuren von Kohle zu verbrennen, ohne die Hitze beim Veraschen so zu steigern, dafs ein Verflüchtigen der Chloride zu befürchten wäre, andererseits ist eine genaue Gewichtsbestimmung der hygroscopischen Asche in einem flachen Platingefäfse geradezu unmöglich; es wird aus diesen Gründen der direct gefundene Aschengehalt stets etwas zu hoch ausfallen. Nichtsdestoweniger wird die quantitative Bestimmung der Gesammtasche immerhin von Nutzen sein, da man die bei derselben erhaltenen Zahlen sehr gut zur Controle verwenden kann, indem man die Summe der bei der Analyse gefundenen Einzelbestandtheile damit vergleicht; die letztere mufs naturgemäfs immer kleiner ausfallen, und man wird in dem Vergleiche der direct gefundenen Menge der Gesammtasche und jener, welche als Summe der einzelnen Bestandtheile berechnet wurde, ein recht gutes

Mittel in den Händen haben, die Analyse zu beurtheilen und etwaige grobe Fehler zu entdecken.

Wenn man den Aschengehalt des Blutes in der Weise berechnet, dafs man aus einer gegebenen Blutmenge die einzelnen anorganischen Bestandtheile quantitativ bestimmt und dann die Summe derselben nimmt, so wird man der Wirklichkeit näher kommen; in der weiter unten folgenden Zusammenstellung werden sowohl die direct gefundenen Aschenmengen, als auch jene, welche aus den Einzelbestimmungen berechnet sind, aufgeführt werden.

Die zu den vorliegenden Analysen verwendete Blutasche war zum Theil in Wasser löslich, der Rückstand löste sich vollkommen in Salzsäure auf; die wässerige Lösung zeigte schwach alkalische Reaction. Die qualitative Analyse ergab als Bestandtheile Chlor, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Kali und Natron; Kohlensäure wurde nicht gefunden, eben so war Lithion selbst auf spectralanalytischem Wege nicht nachzuweisen.

Bei der quantitativen Analyse kam folgendes Verfahren in Anwendung:

Die gewogene Asche wurde so lange mit heifsem Wasser behandelt, bis alles darin Lösliche ausgezogen war, die sämmtlichen Flüssigkeiten durch ein bei 100° C. getrocknetes und gewogenes Filter filtrirt, der unlösliche Rückstand auf das Filter gebracht, ausgewaschen, das Filter sammt dem Unlöslichen getrocknet und gewogen. Die wässerige Lösung wurde durch Eindampfen auf ein kleineres Volumen gebracht und durch ein kleines Filterchen in einen gewogenen Tropfkolben filtrirt, durch abermaliges Wägen das Gewicht der Lösung ermittelt; auf diese Weise hatte man die in Wasser löslichen Bestandtheile von den unlöslichen getrennt. Die wässerige Lösung wurde durch Wägen in drei Portionen von bekanntem Gewichte getheilt; die kleinste Portion wurde zur

Bestimmung von Chlor und Phosphorsäure, von den zwei anderen Portionen wurde die eine für die Bestimmung von Schwefelsäure verwendet, aus der anderen wurden Magnesia und die Alkalien bestimmt.

Der im Wasser unlösliche Theil der Asche wurde nach dem Trocknen und Wägen möglichst vollständig vom Filter entfernt, das Filter eingeäschert und dann alles in Salzsäure gelöst. Aus der erhaltenen klaren Lösung wurde nach Zusatz von Salmiak durch kohlensäurefreies Ammoniak das Eisenoxyd und die Phosphorsäure gefällt, nach dem Absetzen wurde die klare Flüssigkeit durch ein Filter gegossen, der Niederschlag nochmals in Salzsäure gelöst und wieder mit Ammoniak gefällt (diese zweite Lösung und Fällung hatte den Zweck, beim ersten Fällen etwa ausgeschiedenen Kalk oder Magnesia in Lösung zu bringen). Der Niederschlag wurde geglüht und gewogen, dann zur Trennung der Phosphorsäure vom Eisenoxyd mit kohlensaurem Natron gemengt und geschmolzen; die erkaltete Schmelze zog man mit Wasser aus, filtrirte vom Eisenoxyd ab, sättigte mit Salzsäure, und nachdem durch Erwärmen die Kohlensäure vertrieben war, wurde mit Magnesiamischung die Phosphorsäure gefällt. Das Eisenoxyd wurde in Salzsäure gelöst und aus der verdünnten Lösung mit Ammoniak gefällt, der auf einem Filter gesammelte Niederschlag getrocknet, geglüht und gewogen; für die Richtigkeit der beiden Bestimmungen diente das Gesammtgewicht von Eisenoxyd und Phosphorsäure zur Controle. Es mufs hier noch bemerkt werden, dafs durch das Schmelzen mit kohlensaurem Natron die Phosphorsäure vom Eisenoxyd vollständig getrennt wurde; in allen Fällen überzeugte man sich, dafs das Eisenoxyd, wie es nach dem Ausziehen der Schmelze mit Wasser zurückblieb, frei von Phosphorsäure war.

In dem Filtrat, welches nach der Fällung von Phosphor-

säure und Eisenoxyd resultirte, wurden in bekannter Weise Kalk und Magnesia bestimmt.

Ich lasse nun die Resultate von vier Blutaschenanalysen folgen. Nr. I, II, III beziehen sich auf arterielles, Nr. IV auf venöses Blut. Es werden zuerst die Mengen der Aschenbestandtheile angegeben, wie sich dieselben durch Rechnung aus den gewogenen Verbindungen ergeben und diese dann in Procenten sowohl auf die Aschenmenge, als auch auf das Blut übertragen.

	I	II	III	IV
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
Angewendete Blutmenge . .	319,54	239,08	371,54	195,07
Daraus erhaltene Asche . .	2,83	2,1449	3,3886	1,708
Davon war				
in Wasser unlöslich . . .	0,3822	0,2717	0,5129	0,2626
in Wasser löslich	2,4478	1,8732	2,8707	1,4454
Der in Wasser unlösliche Theil bestand aus				
Eisenoxyd	0,2587	0,1412	0,2561	0,1723
Phosphorsäure (P_2O_5) . .	0,0472	0,0451	0,0976	0,0333
Kalk	0,0288	0,0346	0,0424	0,0194
Magnesia	0,0225	0,0161	0,0218	0,0071
Summe	0,3572	0,2370	0,4179	0,2321
Der in Wasser lösliche Theil bestand aus				
Chlor	0,8646	0,7286	1,0484	0,5206
Phosphorsäure (P_2O_5) . .	0,3354	0,2096	0,3460	0,1551
Schwefelsäure (SO_3) . .	0,1157	0,1013	0,1112	0,0678
Kali	0,1254	0,0761	0,1241	0,0632
Natron	1,1604	0,9594	1,3697	0,7142
Summe der in Wasser löslichen Bestandtheile	2,5995	2,0694	2,9994	1,5209
Summe der in Wasser unlöslichen Bestandtheile	0,3572	0,2370	0,4179	0,2321
Gesammtsumme	2,9567	2,3064	3,4173	1,7530
Dem Chlor äquivalente Sauerstoffmenge	0,1948	0,1630	0,2362	0,1173
Summe der bestimmten Bestandtheile	2,7619	2,1434	3,1811	1,6357
Aschenmenge direct gefunden	2,8300	2,1449	3,3886	1,7080

Zieht man die berechneten Gesammtaschenmengen mit den direct gefundenen in Vergleich, so ergiebt sich, was schon oben angeführt wurde, dafs nämlich die letzteren stets etwas zu grofs ausfallen; bei Nr. II ist die Differenz zufällig verschwindend klein, man konnte auch dort bei der Analyse keine organische Substanz, keine unverbrannte Kohle in der Asche auffinden; die Differenzen in Nr. I und Nr. IV sind nicht sehr beträchtlich, bedeutend aber ist die Differenz in Nr. III, und doch ist diese Analyse eben so genau, wie die übrigen; hier war es nur nicht gelungen, alle Kohle zu verbrennen, weil die absolute Aschenmenge in diesem Falle auch eine bedeutend gröfsere war, und deshalb beim Glühen im kleinen Platinschälchen der Luftzutritt zu allen Theilchen nicht so gut stattfinden konnte.

Die einzelnen Ergebnisse der Analyse werden der besseren Uebersicht wegen in Procenten gerechnet im Folgenden tabellarisch zusammengestellt, und zwar erstens in Bezug auf die Asche und zweitens in Bezug auf das angewendete Blut.

F. Verdeil hat 1849 im Laboratorium von J. v. Liebig zu Giefsen die Blutaschen verschiedener Thiere, darunter auch die des Hundes untersucht *); er nahm Blut von Hunden, die er mit Fleisch, und anderseits von solchen, die er mit Brot und Kartoffeln gefüttert hatte; ich will die Resultate von Verdeil mit den von mir erlangten zusammenstellen; unter A führe ich die Analyse der Blutasche nach der Fleischnahrung, unter B die Blutaschenanalyse desjenigen Thieres an, welches durch 20 Tage mit Brot und Kartoffeln gefüttert wurde.

---

*) Diese Annalen 69, 95.

Zusammenstellung der analytischen Resultate für 100 Theile Blutasche.

	Arterielles Blut			Venöses Blut	Verdeil	
	Nr. I	Nr. II	Nr. III	Nr. IV	A	B
Phosphorsäureanhydrid	13,44	11,84	13,00	11,02	13,98	11,69
Schwefelsäureanhydrid	4,08	4,72	3,28	3,97	1,71	1,08
Chlor	30,55	33,73	30,98	30,48	30,25	30,94
Kohlensäure	—	—	—	—	0,53	0,37
Kali	4,43	3,54	3,66	3,70	15,16	19,16
Natron	41,06	44,73	40,48	41,81	32,19	29,03
Kalk	1,01	1,61	1,25	1,18	1,10	0,70
Magnesia	0,79	0,75	0,64	0,41	0,67	4,38
Eisenoxyd	9,14	6,58	7,56	10,08	12,75	8,65

Die Resultate der Analysen von Verdeil stimmen mit meinen Resultaten in vielen Punkten überein, doch zeigen sich einige sehr bedeutende Differenzen; während Verdeil Kohlensäure fand, konnte ich in den von mir untersuchten Aschen *keine* nachweisen. Kali und Natron zeigen sehr grofse Unterschiede; Verdeil findet weniger Natron als ich, dagegen etwa viermal so viel Kali; da ich meine Kalibestimmungen mit grofser Sorgfalt an der Hand der Spectralanalyse vornahm, so mufs ich dieselben unbedingt als richtig annehmen und ich mufs wohl der Vermuthung Raum geben, dafs Verdeil's Kalibestimmungen zu hoch ausgefallen sind, woraus sich dann auch die geringere Zahl erklärt, die er für Natron findet. Phosphorsäure, Chlor, Kalk, Magnesia und Eisenoxyd stimmen recht gut überein.

Nimmt man aus meinen vier Analysen das arithmetische Mittel, so ergiebt sich für die Blutasche des Hundes folgender Procentgehalt an den einzelnen Bestandtheilen :

Phosphorsäureanhydrid	12,32	pC.
Schwefelsäureanhydrid	(4) 4,01	„
Chlor	31,43	„
Kali	3,83	„

Natron	42,01 pC.
Kalk	1,25 „
Magnesia	0,65 „
Eisenoxyd	8,34 „

Es wurde schon früher erwähnt, dafs die wässerige Lösung der in Rede stehenden Aschen schwach alkalisch reagirte; die alkalische Reaction wurde durch wenige Tropfen sehr verdünnter Säure aufgehoben, und man wird demnach keinen grofsen Fehler machen, wenn man annimmt, dafs die Aschen aus neutralen Salzen und freiem Eisenoxyd bestehen; dieser Umstand ermöglicht eine von Bunsen *) empfohlene Controle, welche darin besteht, dafs man die Aequivalente der gefundenen Basen und Säuren berechnet, welche untereinander stimmen sollen; man dividirt die gefundene Menge jedes sauren Bestandtheiles durch sein Aequivalent, addirt sämmtliche Aequivalentgewichte der Säuren, verfährt eben so mit den Basen und vergleicht beide Summen; ist die Analyse gut ausgeführt, so müssen diese beiden Summen bis auf geringe Abweichungen mit einander übereinstimmen.

Ich lasse eine solche Vergleichung folgen und habe auch die Analysen von Verdeil derselben Controle unterzogen.

Aequivalente von	Nr. I	Nr. II	Nr. III	Nr. IV	Verdeil	
					A	B
Phosphorsäure	0,5676	0,5001	0,5490	0,4656	0,5898	0,4938
Chlor	0,8605	0,9501	0,8726	0,8585	0,8521	0,8715
Schwefelsäure	0,1020	0,1180	0,0820	0,0992	0,0427	0,0270
Kohlensäure	—	—	—	—	0,0241	0,0168
Kalk	0,0360	0,0575	0,0446	0,0403	0,0392	0,0250
Magnesia	0,0395	0,0375	0,0320	0,0205	0,0335	0,2190
Kali	0,0942	0,0753	0,0778	0,0787	0,3225	0,4077
Natron	1,3225	1,4429	1,3380	1,3510	1,0383	0,9364
Summe der Aequivalente der Basen	1,4922	1,6132	1,4924	1,4905	1,4335	1,5881
Summe der Aequivalente der Säuren	1,5301	1,5682	1,5036	1,4237	1,5087	1,4091
Differenz	0,0379	0,0450	0,0112	0,0668	0,0752	0,1790

*) Zeitschrift für analytische Chemie von Fresenius [illegible], 286.

Ich habe eine Gruppirung von Säuren und Basen zu Salzen, wie sie die Blutasche constituiren sollen, nicht vorgenommen, weil dieselbe immer nur hypothetisch bleibt und für die Zwecke der Physiologie und Pathologie ganz nutzlos ist; dagegen habe ich noch für spätere Vergleiche zur Bequemlichkeit eine Tabelle zusammengestellt, in welcher nach den Ergebnissen der angeführten vier Analysen die Procentgehalte des Blutes an den einzelnen Aschenbestandtheilen ersichtlich gemacht sind.

In 100 Theilen Blut des Hundes sind enthalten:

	Nach Analyse Nr. I	Nach Analyse Nr. II	Nach Analyse Nr. III	Nach Analyse Nr. IV
Phosphorsäureanhydrid	0,1191	0,1062	0,1193	0,0966
Schwefelsäureanhydrid	0,0362	0,0423	0,0298	0,0347
Chlor	0,2705	0,3026	0,2821	0,2669
Kali	0,0392	0,0318	0,0333	0,0324
Natron	0,3631	0,4012	0,3686	0,3661
Kalk	0,0090	0,0144	0,0114	0,0099
Magnesia	0,0070	0,0067	0,0058	0,0036
Eisenoxyd	0,0809	0,1412	0,0688	0,0883
Gesammtasche gefunden	0,8856	0,8971	0,9106	0,8755
„ berechnet	0,8643	0,8969	0,8562	0,8385

Nach dem Mittel der vier Analysen sind in 100 Theilen Blut enthalten:

Phosphorsäureanhydrid	0,1103
Schwefelsäureanhydrid	0,0358
Chlor	0,2805
Kali	0,0342
Natron	0,3748
Kalk	0,0112
Magnesia	0,0058
Eisenoxyd	0,0948
Gesammtasche gefunden	0,8922
„ berechnet	0,8640.

In der citirten Abhandlung von Verdeil heifst es S. 97: *„Die Aschenmenge des frischen Blutes beträgt im Mittel 6,45 pC.“* Diese Angabe kann meiner Ansicht nach wohl nur auf einem Druckfehler beruhen, da das Mittel meiner

Analysen 0,864 pC. ausweist und so grofse Differenzen in den analytischen Resultaten undenkbar sind *).

Analyse des Meteoreisens von Ovifak in Grönland;

von *F. Wöhler* **).

Gleich wie man in anderen wenig besuchten Gegenden der Erde Massen von gediegenem Eisen findet, deren cosmischer Ursprung ganz unzweifelhaft ist durch die Art ihres Vorkommens und durch die gleiche mineralogische und chemische Beschaffenheit, die sie mit Eisenmassen, deren Herabfallen man beobachtet hat, und mit dem metallischen Eisen in den Steinmeteoriten gemein haben, so hat man schon früher auch in Grönland solche Eisenmassen gefunden, und unter Anderen berichten schon Ross und Sabine, dafs sie bei den Eskimos an der Baffinsbay verschiedene eiserne Geräthschaften gefunden haben, welche jene nach ihrer Beschreibung von zwei grofsen, 100 Meilen weit nördlich von der Insel Disko am Strande des Cap York liegenden, bis jetzt noch nicht aufgesuchten Blöcken genommen hatten und die sich durch ihren Nickelgehalt als Meteoreisen erwiesen. Aber

*) Die von Verdeil angegebene Zahl bezieht sich ohne Zweifel auf trockenes Blut. Die Differenzen der Kalibestimmungen sind wahrscheinlich durch den wechselnden Gehalt des Blutes an den beiden Alkalien bedingt. Blut von hier geschlachteten Ochsen gab durch Dialyse Kochsalz und eine reichliche Menge von Kalisalzen; die concentrirte Flüssigkeit brauste mit Säuren und enthielt etwas phosphorsaures Alkali. *J. L.*

**) Aus den Nachrichten von der K. Societät der Wissenschaften, 15. Mai 1872.

der merkwürdigste und gröfste Fund ist im Jahre 1870 von Professor A. E. Nordenskiöld in Grönland, auf der Insel Disko in der Baffinsbay, zwischen dem 69. und 70. Breitegrad, gemacht worden. Nachdem er Grönländer mit der Aufsuchung solcher Massen beauftragt und auf deren Auffindung eine Belohnung gesetzt hatte, bekam er endlich in Godhavn die Nachricht, dafs sich solche bei Ovifak auf der südlichen Seite der Insel Disko fänden. Er war so glücklich, unmittelbar an dem Fundort zu landen und hier den gröfsten Meteoriten, der je gefunden worden ist, zu entdecken. Aufser diesem fanden sich ganz nahe dabei noch zwei andere grofse und eine Menge kleinerer Eisenmassen. Die grofsen lagen dicht am Strande zwischen Ebbe und Fluth unter abgerundeten Granit- und Gneisblöcken am Fufse eines hohen Basaltrückens *). Sie wurden später durch ein von der schwedischen Regierung abgesandtes Schiff nach Europa gebracht. Der gröfste Block, der nach Nordenskiöld's Beschreibung auch im Aeufseren ganz den Habitus eines Meteoriten hat und selbst die eigenthümlichen, Eindrücken ähnlichen Vertiefungen zeigt, befindet sich jetzt im Reichsmuseum zu Stockholm. Sein Gewicht wird auf 50,000 Pfund geschätzt, das der beiden anderen grofsen auf 20,000 und 9000 Pfund. Das Gesammtgewicht der übrigen kleineren beträgt 1484 Pfund. Zum Theil sind sie mit einem dunkeln trappähnlichen Gestein verwachsen, und die meisten kleineren haben die für Sammlungen leidige Eigenschaft, unter Sauerstoffabsorption an der Luft zu einer aus rostigen Eisenkörnern bestehenden Masse zu zerfallen.

Theils von Nordenskiöld selbst, theils von anderen schwedischen Chemikern sind bereits zahlreiche Analysen davon gemacht worden, die alle die dem Meteoreisen charakte-

*) Das Nähere siehe in Nordenskiöld's Redogörelse för en Expedition till Grönland, Stockholm 1871.

ristischen Bestandtheile: Nickel, Kobalt, Phosphor, Einfach-Schwefeleisen, eine ungewöhnlich grofse Menge von Kohlenstoff und aufserdem in einigen eine organische Materie nachgewiesen haben. Einige dieser Analysen sind bereits in der oben genannten Schrift enthalten, andere werden in einer demnächst erscheinenden ausführlichen Abhandlung publicirt werden, die auch Nordenskiöld's Beweise für den von mancher Seite bezweifelten cosmischen Ursprung dieser Massen und die Gründe gegen den terrestrischen enthalten wird.

Aufser diesem an sich schon so merkwürdigen Fund machte er die Entdeckung, dafs, nur wenige Meter von jener Fundstelle entfernt, aus der Basaltbreccie ein trappähnliches, vom Basalt auch in der Zusammensetzung wesentlich verschiedenes Gestein hervorragt, welches aufser einzelnen Eisenkörnern und Kugeln eine mehrere Zoll breite und einige Fufs lange Ader von metallischem Eisen enthält. Diese Masse betrachtet er mit gröfster Wahrscheinlichkeit ebenfalls als einen Eisenmeteoriten, der von einer aus einem Silicatgestein bestehenden Schale umgeben ist.

Unter den verschiedenen Proben von Owifakeisen, welche ich der Liberalität des Prof. Nordenskiöld verdanke, befindet sich auch ein über [illegible] Grm. schweres Stück von dem letztgenannten Eisen aus dem schwarzen Silicatgestein. Gern entsprechend dem Wunsche seines Entdeckers, dessen ganze Zeit gegenwärtig durch die grofsen Vorbereitungen zu der neuen Polarexpedition in Anspruch genommen ist, habe ich die Analyse dieses letzteren Eisens vorgenommen und theile in dem Folgenden die erhaltenen Resultate mit.

Diese Masse hat das Ansehen von grauem Roheisen. Sie ist vollkommen metallglänzend, von grauer Eisenfarbe und krystallinischem, halb blätterigem, halb kleinkörnigem Bruch. Sie ist sehr hart, durchaus nicht geschmeidig, ziemlich leicht pulverisirbar und polarmagnetisch. Sie ist passiv, das heifst

sie reducirt kein Kupfer aus Vitriollösung; wird sie aber unter der Lösung mit gewöhnlichem Eisen berührt, so wird sie sogleich verkupfert. Ihr specifisches Gewicht ist 6,62 bei +20° C. Eine angeschliffene Fläche zeigt, daſs sie aus einer dunkleren Grundmasse besteht, in der ein Netzwerk von einem weiſsen, stark glänzenden Metall eingesprengt ist. An der Luft ist sie ganz unveränderlich. Auf der einen Seite des Exemplars sitzt noch ein Stück Silicatgestein.

Nordenskiöld hatte bereits gefunden, daſs Fragmente von der gröſsten Masse beim Glühen ein sehr groſses Volumen eines Gases entwickelten, dessen Natur aber nicht näher untersucht wurde. Demselben Versuche unterwarf ich das in Rede stehende Eisen. In einem luftleer gemachten eisernen Rohr bis zum Glühen erhitzt, entwickelte es mehr als das hundertfache seines Volums eines undeutlich riechenden, mit blauer Flamme brennbaren Gases. Dieses Gas war Kohlenoxydgas, gemengt mit wenig Kohlensäuregas. Hieraus ging hervor, daſs dieses Eisen eine beträchtliche Menge Kohle und zugleich eine Sauerstoffverbindung enthält, auch daſs es ursprünglich keiner hohen Temperatur ausgesetzt gewesen sein kann. Nach dem Glühen waren die Eisenstückchen viel heller geworden, ohne aber ihre Festigkeit verloren zu haben, und wurden von Salzsäure viel leichter aufgelöst, als zuvor, hinterlieſsen aber dabei noch Kohle.

Zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts wurde es in einem Glasrohr in getrocknetem Wasserstoffgas erhitzt. Es bildete sich eine Menge Wasser und es verlor 11,09 pC. an Gewicht, d. h. es enthält 11,09 pC. Sauerstoff.

Von Salzsäure wird es nur langsam und nur theilweise aufgelöst, unter Entwickelung eines Anfangs nach Schwefelwasserstoff, später nach Kohlenwasserstoff riechenden Wasserstoffgases, unter Zurücklassung einer ansehnlichen Menge eines schwarzen, körnigen, magnetischen Pulvers, auf welches

kalte Salzsäure nicht wirkt, welches aber in der Wärme aufgelöst wird unter Entwickelung eines übelriechenden kohlehaltigen Wasserstoffgases und unter Zurücklassung von theils amorpher rufsartiger Kohle, theils von schwach glänzenden Kohlenstückchen, die ungefähr das Ansehen von Coaksstückchen haben und fast ohne Rückstand verbrennbar sind. Diese Lösung enthält, wie die kalt entstandene, aufser Eisen, Nickel und Kobalt.

Wird das gepulverte Eisen mit concentrirtem Eisenchlorid digerirt, so löst sich ohne alle Gasentwickelung ein Theil auf und es bleiben gegen 30 pC. ungelöst. Dieser schwarze Rückstand ist in Salzsäure unlöslich. Nach dem Trocknen bei 200° in trockenem Wasserstoffgas geglüht, bildete er Wasser und verlor 19 pC. an Gewicht. Nun wurde er von Salzsäure mit großer Heftigkeit unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Zurücklassung von fast reiner Kohle aufgelöst. Diese war theils pulverig, theils erschien sie unter dem Mikroskop in Form von graphitähnlichen Stückchen. Von Salzsäure und von Eisenchlorid scheint also aus diesem Eisen nur das freie Metall, und nicht das mit Sauerstoff und mit Schwefel verbundene aufgelöst zu werden.

Der gesammte Kohlenstoffgehalt in diesem Eisen wurde auf diese Weise durch Behandlung mit Eisenchlorid zu 3,73 pC. gefunden.

Zur Controle wurde das fein geriebene Eisen nach Art einer organischen Analyse mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas verbrannt. Hierdurch wurden 3,69 pC. Kohlenstoff gefunden *).

Der an verschiedenen Stellen ohne Zweifel variirende Schwefelgehalt wurde durch Schmelzen des fein geriebenen Eisens mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Salpeter als schwefelsaurer Baryt bestimmt. Es wurden

*) Analyse von Dr. Jannasch.

2,82 pC. Schwefel gefunden. — Auf ähnliche Weise wurde der Phosphorgehalt bestimmt.

Nach dem Mittel aus mehreren Analysen enthält dieses Eisen:

Eisen	80,64
Nickel	1,19
Kobalt	0,47
Phosphor	0,15
Schwefel	2,82
Kohle	3,69
Sauerstoff	11,09
	100,05.

Aufserdem enthält es Spuren von Kupfer und Chrom und an ungleichen Stellen variirende kleine Mengen eines weifsen, Thonerde, Kalk und Magnesia enthaltenden Silicats.

Es ist schwer zu sagen und mufs vorläufig unentschieden bleiben, in welchem Verhältnifs der unerwartete Sauerstoffgehalt in dieser Masse mit Eisen verbunden ist. In Betracht ihrer homogenen Beschaffenheit und ihres krystallinischen Gefüges könnte man vermuthen, dafs sie aus einer bis jetzt unbekannten Oxydationsstufe des Eisens, aus einem Suboxydul, Fe^2O, bestehe; aber diefs ist nicht mit dem analytischen Resultat in Einklang zu bringen, es würde dann kein Eisen für den Schwefel und den Kohlenstoff übrig sein.

Es bleibt also nur übrig anzunehmen, dafs sie entweder Eisenoxydul, oder Eisenoxyd, oder Oxydoxydul enthalte. An Eisenoxydul würde sie 49,9 pC., an Eisenoxyd 36,9 pC., an Oxydoxydul 41,2 pC. enthalten.

Da das Oxydoxydul, das Magneteisenerz, zu den verbreitetsten Eisenerzen gehört und da Nordenskiöld in einem anderen Ovifakeisen wirkliche Octaëder von Magnetit gefunden hat, Eisenoxyd neben metallischem Eisen auch weniger annehmbar ist, so könnte man vorläufig als am Wahrscheinlichsten annehmen, dafs dieser Meteorit ein inniges

Gemenge von Magneteisenerz und metallischem Eisen sei, enthaltend aufserdem Phosphor-, Nickel- und Kobalteisen, Schwefeleisen, Kohlenstoffeisen und freie Kohle. Hiernach würde er enthalten :

Eisen	46,60
Eisenoxydoxydul	40,20
Nickel	1,19
Kobalt	0,47
Phosphor	0,15
Kohle	3,69
Einfach-Schwefeleisen	7,75
	100,05.

Dafs diese Masse beim Glühen nicht allen Sauerstoff und allen Kohlenstoff als Kohlenoxyd verliert, dürfte daraus zu erklären sein, dafs letzterer zum Theil frei und in festen Stückchen darin enthalten ist, und dafs vielleicht nur der chemisch gebundene, als Kohlenstoffeisen dem Magnetit innig beigemengte und damit in Berührung befindliche als Kohlenoxydgas weggeht.

Untersuchungen über die Producte der Destillation der Gährungsalkohole;

von *J. Pierre* und *E. Puchot* *).

Erster Theil.

I.

Die Verfasser haben ihre Untersuchungen über die Gährungsalkohole zum Abschlufs gebracht; in Nachstehendem

---

*) Im Auszug aus Ann. chim. phys. [4] [illegible], 234.

werden. Dieselben auszugsweise wiedergegeben, soweit sie nicht schon früher *) mitgetheilt worden sind.

Es wurden vorzugsweise die Gährungsproducte der Runkelrüben, sodann auch die der Getreidearten und der Melasse untersucht. Die Verfasser setzten sich zur Ausführung ihrer Versuche mit einer Branntweinbrennerei in Verbindung, worin die ersten Rectificationen ihres Rohmaterials vorgenommen wurden; dadurch war es ihnen möglich, sich mit der Verarbeitung von 20 Hectolitern zu begnügen, während sie ohne diese vorgängige Behandlung mehrere hundert Hectoliter hätten in Arbeit nehmen müssen.

Die fremden Beimengungen, welche der trois-six **) der Runkelrüben, des Getreides und der Melasse enthält, sind theils flüchtiger als der Weingeist, theils weniger flüchtig; die einen sieden unter 78,5°, die anderen darüber. Bei den Vorversuchen stellte sich heraus, dafs durch fractionirte Destillation allein eine vollständige Trennung entweder gar nicht, oder doch nur mit enormem Zeitaufwand erreicht werden kann.

Wenn man eine Mischung zweier Körper von verschiedenem Siedepunkt, worin der weniger flüchtige Körper stark vorherrscht, der fractionirten Destillation unterwirft, so mufs eine noch so schwache Affinität zwischen den beiden Körpern unvermeidlich die Verdampfung des flüchtigeren Körpers verzögern. So kommt eine Mischung von Aldehyd, welcher bei 22°, und von Weingeist, welcher bei 78,5° siedet, erst bei 75 bis 76° oder selbst 77° zum Sieden, wenn die Menge des Alkohols das 40- bis 50fache von der des Aldehyds beträgt.

*) Diese Annalen **151**, 299; **153**, 259 und **155**, 362.

**) Weingeist von 80 bis 81° Tr.

Wenn man eine Mischung zweier Flüssigkeiten allmälig erwärmt, so entbindet jede für sich Dämpfe mit oder ohne Einfluſs von Seite der anderen, und das Sieden tritt ein, wenn die vereinte Wirkung dieser Dämpfe den Atmosphärendruck zu überwinden im Stande ist; es strebt dann eine Mischung der beiden Dämpfe zu destilliren, worin der Dampf der weniger flüchtigen Flüssigkeit um so reichlicher vorhanden ist, je höher die anfängliche Siedetemperatur des Gemenges liegt.

Man sieht leicht ein, daſs die Schwierigkeit der Trennung wächst, wenn die Mischung eine complicirtere ist und drei oder vier verschiedene Körper enthält. Wenn endlich die beiden Flüssigkeiten, anstatt auf einander nur einen kaum merklichen Einfluſs auszuüben, eine ziemlich ausgesprochene Verwandtschaft zu einander haben, was der gewöhnlichere Fall ist, und wenn diese Verwandtschaft noch zwischen ihren Dämpfen hervortritt, so wächst die Schwierigkeit der Trennung im Verhältniſs zu dieser Verwandtschaft.

Dem Einfluſs dieser verschiedenen Hindernisse müssen hauptsächlich die Schwierigkeiten zugeschrieben werden, welche sich bis jetzt der fabrikmäſsigen Trennung der in Rede stehenden Producte entgegenstellten.

Zur Trennung wurde ein Destillirapparat mit Rückfluſs benutzt, welcher im Princip mit dem von Warren *) angegebenen übereinstimmt. Die Destillirblase steht mit dem unteren Ende eines aufsteigenden Kühlrohrs in Verbindung, welches mittelst eines erwärmten Bades auf einer constanten, passend regulirten Temperatur erhalten wird. In diesem *Vorkühler*, dessen Temperatur unter dem Siedepunkt der schwerer flüchtigen Flüssigkeit liegt, verdichtet sich diese und flieſst in die Destillirblase zurück. Damit Dampf und Flüssigkeit ange-

*) Diese Annalen Suppl. IV, 51.

stört circuliren können, ist die Verbindungsröhre zwischen Blase und Vorkühler in zwei Aeste, einen oberen weiteren für den Dampf und einen unteren engeren für die rückfliefsende Flüssigkeit getheilt. An den Vorkühler reiht sich ein gewöhnlicher Kühlapparat mit absteigendem Schlangenrohr an, welcher die aus jenem austretenden Dämpfe condensirt. An der Destillirblase und dem Vorkühler sind Thermometer angebracht. Man kann die Differenz zwischen der Temperatur der Destillirblase und der des Rückflufskühlers um so gröfser halten, je weiter die Siedepunkte der beiden gemischten Flüssigkeiten auseinander liegen. Wenn man aber eine homogene Flüssigkeit destillirt, ist es wenigstens ohne heftige Erhitzung der Destillirblase schwer, eine Differenz von mehreren Graden zwischen der Temperatur der siedenden Flüssigkeit und der des Vorkühlers zu erreichen, während Unterschiede von mehr als 20° hergestellt werden konnten, wenn es sich um gewisse natürliche Gemenge von Weingeist und Aldehyd handelte.

Bei systematischer Anwendung kann daher die Rückflufsmethode *oft* mit Wahrscheinlichkeit erkennen lassen, ob man eine Mischung von zwei trennbaren Flüssigkeiten oder eine homogene Flüssigkeit unter den Händen hat.

Wenn die beabsichtigte Scheidung sich nur auf eine Mischung zweier bekannten Flüssigkeiten von voraus bestimmtem Siedepunkt erstrecken sollte, so wäre die Schwierigkeit der Trennung nicht besonders grofs; allein die Frage wird schnell complicirter, wenn die Mischung drei, vier, fünf, sechs, oder noch mehr Körper enthält, insbesondere wenn diese Körper unbekannt oder ihre Siedepunkte nicht genau bestimmt sind.

Nach langem Umhertasten hat folgendes Verfahren die besten Resultate ergeben. Zuerst wurde eine fractionirte Destillation zwischen ziemlich weiten Temperaturgrenzen, z. B. von 6 bis 8°, vorgenommen, hierauf jede Fraction einer

methodischen Rückflufsdestillation unterworfen. Dabei beachtete man sorgfältig einerseits die Umstände, bei denen die gröfste Differenz zwischen der Temperatur der Destillirblase und der des Rückflufskühlers erhalten wurde, weil dadurch eine Mischung angezeigt war; auf der anderen Seite die Umstände, wo ein merklicher Unterschied ohne gänzliche Unterbrechung der Destillation schwer aufrecht zu erhalten war, weil hierdurch entweder eine gröfsere Homogenität der siedenden Flüssigkeit, oder die Gegenwart eines Körpers in dem Gemenge angezeigt wurde, dessen Siedepunkt von dem der Mischung wenig verschieden war. Wenn auch eine einmalige Rückflufsdestillation weiter führt, als eine fractionirte Destillation, so genügt sie doch nicht, sondern es mufs jede einzelne Fraction von Neuem der Rückflufsdestillation unterworfen werden.

Mit Hülfe dieser Methode war es den Verfassern möglich, in einem bestimmten Fall in weniger als einem Monat eine Menge von Aldehyd abzudestilliren, zu deren Erzielung mittelst der gewöhnlichen fractionirten Destillation sie früher die 3- bis 4 fache Zeit nöthig hatten. Gegenwärtig glauben die Verfasser mit passend vorgerichteten Apparaten dasselbe Resultat in einigen Tagen erreichen zu können.

Es wurden auf diese Art aus dem *trois-six* der Runkelrüben verschiedene Producte von den Siedepunkten 22°, 78,5°, gegen 98°, gegen 108° und gegen 130° isolirt.

Bei den letzten Versuchen über die Scheidung des Aldehyds wurde ein Rohproduct verwendet, das durch die Fractionirung in der Fabrik schon angereichert war und gegen 79° oder 80° siedete. Daraus wurde durch die erste Rückflufsdestillation ein bei 76 bis 77° siedendes Product gewonnen. Durch die zweite Operation wurde ein bei 65° siedendes Destillat erzielt. Das dritte Destillat siedete bei 45°; das

vierte bei 24°, und bei der fünften Rückflufsdestillation wurde gegen 22° siedender Aldehyd vollkommen rein erhalten.

II.

Bei der gewöhnlichen Destillation des Phlegmas in einer Branntweinbrennerei wird zuerst ein Destillat von unangenehmem, sehr durchdringendem, erstickendem Geruch erhalten; später kommt ein Alkohol, welcher im Geschmack nur wenig oder gar nicht von dem gewöhnlichen Weingeist abweicht; zuletzt gegen das Ende der Operation tritt ein schlechter Geschmack von anderer Art auf, der, zuerst kaum merklich, schliefslich so unangenehm wird, dafs das so erhaltene Product nur noch für bestimmte Gewerbe verwendbar ist. Ganz am Ende der Rectification erhält man eine Flüssigkeit, welche, in Wasser fast unlöslich, darauf schwimmt, nachdem sie es Anfangs milchig getrübt hat. Diese ölige Flüssigkeit besteht hauptsächlich aus Amylalkohol, welcher mit dem bei der Destillation des Kartoffelbranntweins gewonnenen identisch ist.

1) *Untersuchung der schlecht schmeckenden Producte vom Beginn der Rectificationen.*

Diese sehr unangenehm, erstickend riechenden Producte waren von gelblichgrüner Farbe, wie eine schwache Chlorlösung. Nachdem die Gegenwart des Aldehyds nachgewiesen war, galt es ihn rein darzustellen und seine Menge annähernd zu bestimmen.

Es wurde constatirt, dafs der Aldehyd, obgleich bei 22° siedend, doch noch in merklicher Menge zurückgehalten wird, so lange der alkoholische Rückstand, woraus man ihn abzudestilliren sucht, die Temperatur von 78,5° nicht erreicht hat. Nachdem durch wiederholte Rectificationen mit Rückflufs ein bei 70 bis 72° siedendes Product erhalten worden war, ging die Trennung des Aldehyds viel leichter von statten, und es war nicht schwer, dann eine Differenz von 10 bis 12° zwi-

schen der Temperatur der Destillirblase und der des Rückflufskühlers aufrecht zu erhalten; diese Differenz konnte sich selbst bis zu 25 oder 26° erheben, wenn man mit einer aldehydreichen, bei 50° siedenden Flüssigkeit zu thun hatte.

Eine bestimmte Beziehung zwischen dem Aldehydgehalt und der gelbgrünlichen Farbe des Destillationsproductes konnte noch nicht festgestellt werden; die gröfste Intensität der Farbe scheint einem bei 70 bis 75° siedenden Gemenge zu entsprechen. Diese Mischung enthält sicher noch etwas Anderes, als Aldehyd und Alkohol, und wir werden hierauf weiter unten zurückkommen. Indessen steht schon jetzt fest, dafs das Destillat nicht mehr wahrnehmbar gefärbt ist, sobald die Siedetemperatur der Flüssigkeit 60° nicht mehr übersteigt.

Bei der Destillation war die Vorlage stets von einer Kältemischung von — 8 bis — 10° umgeben, wodurch die lästigen und gefährlichen Aldehyddämpfe zurückgehalten und die Ausbeute wesentlich vermehrt wurde. Es wurden bei der letzten Ausführung der Arbeit aus 60 Liter schlecht schmeckendem Alkohol ungefähr 1½ Liter Aldehyd vom Siedepunkt 22° erhalten, und der in verschiedenen unreinen Nebenproducten enthaltene Aldehyd ist auf mehr als ½ Liter zu schätzen. Daraus würde folgen, dafs das in der Fabrik erhaltene Product mehr als drei Volumprocente Aldehyd enthielt.

Der Gehalt an Alkohol, welcher durch das Gay-Lussac'sche Alkoholometer angezeigt wird, steigt merklich in der Flüssigkeit, nachdem sie mehr oder weniger vollständig von Aldehyd gereinigt worden ist. Der Aldehyd vermehrt also das specifische Gewicht des Alkohols. Nun ist aber das specifische Gewicht des Aldehyds bei 0° (0,8055) nicht gröfser, sondern kleiner als das des Alkohols bei 0° (0,8095). Aldehyd und Alkohol sind daher nicht in einfacher Mischung vorhanden, sondern es besteht eine ziemlich energische Verwandtschaft zwischen ihnen, welche eine Contraction hervor-

bringt und das spec. Gewicht vermehrt. Diese Annahme wird durch die Wärmeentwickelung bestätigt, welche bei der Mischung der beiden Flüssigkeiten eintritt. Diese Wärmeentwickelung tritt manchmal in eigenthümlicher Weise auf. Wenn man mehr oder weniger aldehydhaltige alkoholische Destillate, welche zwischen 65 und 75° sieden, aufgefangen hat und diese Flüssigkeiten eine Zeit lang sich selbst überläfst, so tritt gewöhnlich freiwillige Erwärmung ein, wobei die Temperatur um 15, 20 oder selbst 25° steigt. Durch Bewegung der Flüssigkeit wird die freiwillige Erwärmung beschleunigt. Sie wurde manchmal selbst bei Producten beobachtet, welche in Eis oder einer Kältemischung condensirt worden waren.

Gegenüber der in den Lehrbüchern angegebenen leichten Veränderlichkeit des Aldehyds wird darauf hingewiesen, dafs Pierre seit 1844 eine Probe noch ganz unveränderten Aldehyd aufbewahrt, und dafs der vor $4^1/_2$ Jahren aus dem Vorlauf der Runkelrüben abdestillirte Aldehyd noch kein Zeichen einer Veränderung wahrnehmen läfst.

2) Untersuchung der schlecht schmeckenden Producte, welche gegen Ende der Rectificationen übergehen.

Nachdem der Nachlauf mit Pottasche getrocknet und wiederholt der Destillation mit Rückflufs unterworfen worden war, haben wir daraus ausgeschieden : *Aethylalkohol*, *Propylalkohol*, *Butylalkohol* und *Amylalkohol*. Letzterer ist es hauptsächlich, welcher den schlechten Geschmack verursacht.

Aufser den genannten Alkoholen wurde oft noch die Gegenwart anderer Substanzen bemerkt; aber diese Körper konnten noch nicht in reinem Zustande erhalten werden. Propylalkohol, Butylalkohol und Amylalkohol wurden indessen in bemerkenswerther Reinheit und in so beträchtlicher Menge

dargestellt, wie diefs bisher nur für den in gröfster Menge vorhandenen Amylalkohol ausgeführt war.

Warum die Abscheidung gröfserer Mengen dieser Alkohole früher nicht gelungen ist, erklärt sich aus Folgendem. Wenn man das Fuselöl der einfachen Destillation unterwirft, so ist das erste Destillat sehr reich an Weingeist, und die Temperatur der Destillirblase beträgt dann etwa 80°. Sie steigt hierauf sehr langsam bis 86°, wo sie ziemlich lange fast stationär bleibt, um sich in der Folge ein wenig schneller bis 96 oder 98° zu erheben. Man bemerkt hier häufig, wenn Amylalkohol und Wasser in grofsem Ueberschufs vorhanden sind, was gewöhnlich der Fall, dafs der Siedepunkt lange stationär bleibt, und das Destillat besteht dann aus zwei Schichten; die untere ist fast reines Wasser, die obere fast nur Amylalkohol. Die Wasserschicht nimmt beiläufig $^{2}/_{5}$ des Gesammtvolums ein, und dieses gegenseitige Verhältnifs der beiden Flüssigkeiten bleibt unverändert, so lange die Destillirblase noch Wasser und Amylalkohol gleichzeitig enthält. Wenn in Folge der fortschreitenden Abnahme des Wassers in der Blase das Destillat aufhört, sich freiwillig in zwei Schichten zu trennen, so steigt die Temperatur des Kessels rasch bis auf 130° oder noch darüber.

Wenn man die verschiedenen Fractionen des Destillats getrennt mit einer geeigneten Menge gesättigter Kochsalzlösung schüttelt, so zeigt sich 1) dafs alle unter 82° erhaltenen Fractionen einen reichlichen Schaum und eine Salzausscheidung erzeugen; 2) dafs Schaumbildung und Salzausscheidung bei den über 82° destillirten Fractionen um so geringer werden, je höher die Siedetemperatur der betreffenden Fraction liegt.

Wenn die Mischung beim Schütteln nicht mehr schäumt, so scheidet sich beim Stehen eine ölige Flüssigkeit darauf ab. Sobald die Temperatur 85° erreicht hat, kann das Volum der

öligen Schicht, welche durch Salzwasser ausgeschieden wird, dem Volum des untersuchten Destillats gleichkommen.

Aus den unter 85 bis 86° erhaltenen Fractionen kann man durch fractionirte Destillation ziemlich leicht eine neue Quantität nahezu reinen Weingeistes darstellen; aber wenn man das gegen 85 oder 86° siedende Product der Destillation unterwirft, so weicht das Destillat in seinem Siedepunkt nicht mehr von jenem ab.

Die Verfasser haben daher zuerst an die Existenz einer bei 85 oder 86° siedenden Substanz geglaubt und dieselbe für Propylalkohol gehalten, dessen Siedepunkt von Berthelot zu 86° angegeben wurde; allein sie haben sich durch die Ueberführung in Jodür überzeugt, dafs sie es mit einem ziemlich complicirten Gemenge zu thun hatten. Von der Elementaranalyse war keine Entscheidung der Frage zu erwarten, da ein Gemenge von Weingeist und Butylalkohol, oder von Weingeist und Amylalkohol, oder ein ternäres Gemenge zweier Alkohole mit Wasser, endlich auch ein Gemenge dieser vier Körper die Zusammensetzung des Propylalkohols ergeben kann.

Eine vollständige Trennung wurde erzielt, indem man das Gemenge zuerst mit Pottasche vollständig entwässerte und dann einer Reihe von fractionirten Destillationen unterwarf. Bei späteren Versuchen wurden in viel kürzerer Zeit mehrere Liter Propyl-, Butyl- und Amylalkohol von fast absoluter Reinheit erhalten. Das ursprüngliche Rohmaterial wurde nämlich mit Pottasche entwässert; es war nun keine Spur von Stabilität bei 86° mehr zu bemerken. Alle bei dieser Temperatur siedenden Fractionen zerlegten sich durch die Rückflufsdestillation in Weingeist und in höhere Producte, worunter sich der Propylalkohol befindet, welcher jedoch nicht bei 86°, sondern bei 98° siedet.

Zweiter Theil.

Die verarbeiteten Rohproducte enthielten ungefähr 3 bis 4 pC. Butylalkohol, $2^1/_2$ bis 3 pC. Propylalkohol und wenigstens 50 pC. Amylalkohol, von welchem mehr als 100 Liter von grofser Reinheit dargestellt wurden. Seit 1867 haben die Verfasser mehr als 13 Liter Butylalkohol abgeschieden, von welchen der am wenigsten reine (ungefähr 3 Liter) sicher über 95 pC. wirklichen Butylalkohol enthielt; aus dem gleichen Rohproduct stellten sie weiter etwa $4^1/_2$ Liter reinen und beiläufig $2^1/_2$ Liter 90 procentigen Propylalkohol dar.

Auf dieselbe Weise wurden aus 20 Liter der Rückstände von der Rectification des Aepfelweinphlegmas nahezu $^1/_2$ Liter reiner Propylalkohol gewonnen, das ist 2 bis 3 pC., ungerechnet etwa 2 Liter eines nicht ganz reinen Products, welches 50 bis 90 pC. reinen Propylalkohol enthalten konnte. Diese Rückstände von der Destillation des Aepfelweins enthielten mithin die enorme Menge von 6 bis 8 pC. Propylalkohol. In dem Aepfelfuselöl ist der Propylalkohol fast der einzige von dem gewöhnlichen Weingeist verschiedene Alkohol, während Amyl- und Butylalkohol sich nur in unbedeutender Menge darin vorzufinden scheinen.

Im ersten Theil der Arbeit wurde noch ein zwischen 70 und 75° siedender Körper angeführt, welcher schwer von dem darin gelöst enthaltenen Aldehyd zu reinigen ist. Bei wiederholten Versuchen mit diesem Körper wurden 2 Liter einer ätherischen, zwischen 72,5 und 72,75° siedenden Flüssigkeit daraus abgeschieden. Die Verfasser glauben die Menge dieses Körpers in dem Vorlauf der Rectificationen, wie er ihnen überliefert wurde, auf mehr als $^1/_2$ pC. schätzen zu können.

200 Grm. dieser Flüssigkeit wurden in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler eine Stunde lang mit Kalilauge erwärmt,

dann abdestillirt. Das entwässerte Destillat erwies sich als Aethylalkohol von dem Siedepunkt 79°. Der Alkohol wurde aufser dem Siedepunkt noch durch das spec. Gewicht und die Ueberführung in Aethyljodür identificirt. Das Kalisalz wurde mit Schwefelsäure zersetzt und destillirt. Das Destillat war Essigsäure; diese wurde mit Baryt neutralisirt und aus dem Barytsalz wieder Essigäther dargestellt, welcher etwas über 72° siedete und vollkommen mit dem ursprünglichen Product übereinstimmte.

Die Anwesenheit von Essigäther unter den Destillationsproducten kann aus dem gleichzeitigen Vorhandensein von Aldehyd und Alkohol erklärt werden. Der Aldehyd oxydirt sich zu Essigsäure, welche im Status nascendi den Alkohol ätherificirt. Möglicherweise könnte der Aldehyd auch einfach durch moleculare Umlagerung in Essigäther übergehen nach der Gleichung :

$$2\,C_2H_4O = C_2H_3O_2,\ C_2H_5.$$

Diese Umwandlung, wenn sie wirklich stattfindet, mufs von einer bemerkenswerthen Wärmeentwickelung begleitet sein; denn das spec. Gewicht des Aldehyds bei 0° ist 0,806, das des Essigäthers aber 0,906; die Vergröfserung des spec. Gewichtes, welche sich hier auf 12 pC. beläuft, kann nach der Ansicht der Verfasser nur durch eine Annäherung der Molecule bewirkt werden, welche gewöhnlich von Wärmeentwickelung begleitet ist.

Es wurde bereits die freiwillige Erwärmung der aldehydhaltigen, zwischen 65 und 70° übergehenden Destillate erwähnt; in den nämlichen Destillaten wurde der Essigäther gefunden. Ob die Wärmeentwickelung das Resultat einer solchen molecularen Umlagerung, oder nur eine die Auflösung begleitende Erscheinung ist, kann noch nicht entschieden werden.

Endlich wurden noch einige hundert Gramm eines eigenthümlichen ätherischen Oels erhalten, mit dessen Studium die

Verfasser noch beschäftigt sind; es findet sich nicht allein in dem Runkelrübenspiritus, sondern auch im Getreidefuselöl.

I.

Propylalkohol.

Man kann die Bildung der verschiedenen Alkohole bei der Gährung durch folgende allgemeine Gleichung ausdrücken;

$$n\,C_6H_{12}O_6 = 4\,C_nH_{2n+2}O + 2n\,CO_2 + 2\,(n-2)\,H_2O.$$

Setzt man in dieser Gleichung $n = 1$, so erhält man

$$C_6H_{12}O_6 = 4\,CH_4O + 2\,CO_2 - 2\,H_2O,$$

durch welche Formel die Möglichkeit der Umwandlung des Zuckers in Methylalkohol und Kohlensäure unter Bindung von Wasser ausgedrückt wird. Wenn man $n = 2$ setzt, so ist

$$2\,C_6H_{12}O_6 = 4\,C_2H_6O + 4\,CO_2 \pm 0\,H_2O,$$

welche Gleichung die Umwandlung des Zuckers in Aethylalkohol und Kohlensäure ohne Bindung oder Elimination von Wasser ausdrückt. Für $n = 3$ ist

$$3\,C_6H_{12}O_6 = 4\,C_3H_8O + 6\,CO_2 + 2\,H_2O,$$

d. h. beim Uebergang des Zuckers in Propylalkohol und Kohlensäure giebt er Wasser ab.

Man sieht leicht ein, dafs das Nämliche für den Butyl- und Amylalkohol gilt; der Aethylalkohol ist demnach der einzige, welcher aus dem Zucker *ohne Bindung oder Elimination von Wasser* entsteht.

Man kann aber auch annehmen, dafs die verschiedenen Alkohole unter Aufnahme oder Abgabe von Wasser in einander übergehen können, welche Hypothese die Verfasser durch allgemeine Formeln wie die folgende ausdrücken:

$$2\,C_nH_{2n+2}O + n\,C_2H_6O + (n-2)\,H_2O.$$

Diese Gleichung veranschaulicht, wie aus dem Aethylalkohol durch Aufnahme oder Abgabe von Wasser die verschiedenen anderen Alkohole entstehen könnten. Durch Bindung von Wasser entstehen aus einem gegebenen Alkohol

die niederen Glieder, durch Elimination die höheren Glieder der homologen Reihe. Die Verallgemeinerung obiger Gleichung wäre

$$pC_nH_{2n+2}O = nC_pH_{2p+2}O - (n - p)\ H_2O,$$

wodurch die Bildung eines jeden Alkohols aus einem beliebigen anderen ausgedrückt wird. Aus diesen Gleichungen würde sich nach der Ansicht der Verfasser die Möglichkeit ergeben, den Propyl-, Butyl- und Amylalkohol durch ähnliche Operationen wie diejenigen der Aetherbereitung zu erhalten. Es wäre daher angezeigt, die Rückstände der Aetherfabrikation und überhaupt die Producte der Einwirkung von mehr oder weniger concentrirter Schwefelsäure auf Alkohol einem aufmerksamen Studium zu unterwerfen. Die Verfasser sind damit beschäftigt.

Es wurden mehr als 30 Liter Propylalkohol isolirt. Zu den früher (diese Annalen **153**, 259) schon mitgetheilten Eigenschaften ist noch Folgendes hinzuzufügen. Sein Brechungsindex bei der Temperatur von 9° für die Mitte des Orange ist 1,389; er hat bei einer Flüssigkeitssäule von 20 CM. Länge keine merkliche Wirkung auf das polarisirte Licht.

Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich der Propylalkohol nahezu in allen Verhältnissen in Wasser. Aus einer Mischung von 3 Th. Wasser und 1 Th. Propylalkohol wird dieser durch Kochsalz fast vollständig ausgeschieden. Wenn 1 Th. Alkohol mit 5 Th. Wasser gemischt wird, so werden durch Kochsalz nur etwa $^2/_3$ des Propylalkohols abgeschieden.

Propylchlorür, C_3H_7Cl. — Es wurde nach zwei verschiedenen Methoden dargestellt. Nach der ersten wurde Chlorwasserstoffsäure in Propylalkohol bis zur Sättigung eingeleitet, wozu auf 100 Th. Propylalkohol ungefähr 58 Th. Chlorwasserstoff erforderlich sind. Nach längerem Stehen wurde die Flüssigkeit destillirt. Nach der zweiten Methode, welche eine

bessere Ausbeute ergab, wurde Fünffach-Chlorphosphor in kleinen Portionen in kalt gehaltenen Propylalkohol eingetragen. Es wurden jedesmal 240 Grm. Propylalkohol und 168 Grm. Chlorphosphor angewandt. Zum Schutze gegen die Dämpfe des Chlorphosphors wurde an den Tubulus der Retorte, welche den Alkohol enthielt, ein Vorstofs angebracht, der an seinem Halse einen durchbohrten Kork trug, durch dessen Durchbohrung sich mit sanfter Reibung ein Glasstab hin- und herschieben liefs. Der Glasstab verschlofs fast vollständig den engeren Theil des Vorstofses. Die ganze Menge des Chlorphosphors wurde auf einmal in den Vorstofs gebracht und mit Hülfe des Glasstabs nach und nach in kleinen Mengen in die Retorte geschoben.

Bei jedem Zusatz von Fünffach-Chlorphosphor löste sich dieser fast augenblicklich in der Flüssigkeit und erzeugte darin eine lebhafte Reaction. Um einem hierdurch möglichen Verlust zu begegnen, war der Condensationsapparat, welcher sich an die Retorte anschlofs, noch mit drei kleinen, mit etwas Wasser gefüllten Woulfe'schen Flaschen verbunden. Die gebildete Chlorwasserstoffsäure löste sich in diesem Wasser auf, während das mitgerissene Propylchlorür darauf schwamm.

Nachdem die ganze Menge von Chlorphosphor eingewirkt hatte, wurde der Vorstofs durch ein Thermometer ersetzt und die Retorte erhitzt. Es entwickelte sich zuerst Chlorwasserstoffsäure, welche etwas Propylchlorür mitrifs, das sich in den mittelst Kältemischung stark abgekühlten Woulfe'schen Fläschen verdichtete. Was unter 75° überging, wurde für sich aufgefangen, getrennt von dem zwischen 75 und 90° destillirenden Theil. Aus der zweiten Fraction wurde durch nochmalige Destillation noch eine beträchtliche Menge des ersten Products erhalten, welcher die in den Woulfe'schen Flaschen condensirte ätherische Flüssigkeit zugefügt wurde.

Die unter 75° siedende Flüssigkeit, hauptsächlich aus Propylchlorür bestehend, wurde mehrmals mit Wasser gewaschen, durch häufiges Schütteln mit trockenem Chlorcalcium entwässert, womit sie noch 24 Stunden in Berührung blieb; endlich wurde sie mehrmals rectificirt, wobei die ersten und letzten Tropfen stets beseitigt wurden. Es wurden ungefähr 180 Grm. Chlorür aus 480 Grm. Alkohol erhalten. Vollständig gereinigt ist das Propylchlorür eine wasserhelle, neutrale, sehr bewegliche Flüssigkeit von angenehmem, obgleich etwas knoblauchähnlichem Geruch. Es siedet ziemlich regelmäfsig bei 46°,5. Das spec. Gewicht ist bei

0°	19°,75	39°
0,9156	0,8918	0,8671.

Daraus berechnen sich durch Interpolation folgende Zahlen für das Volumen V, welches 1 Vol. des Chlorürs von 0° bei dem Erwärmen auf T° erfüllt.

T	0°	5°	10°	15°	20°	25°
V	1,000	1,0066	1,0134	1,0203	1,0274	1,0347

T	30°	35°	40°	45°	46°,5
V	1,0422	1,0498	1,0576	1,0656	1,0681

Wenn man den Rückstand, welcher bei 90° in der Retorte zurückgeblieben ist, der Destillation unterwirft, so erhält man unveränderten Propylalkohol; dann tritt bei steigender Temperatur ein Moment ein, wo der Rückstand zu schäumen anfängt und eine gewisse Menge brennbares Gas entwickelt. Wenn die Gasentwickelung aufhört, nimmt man das Feuer weg. Es tritt dann eine sehr lebhafte Reaction ein, welche, von stürmischem Aufbrausen begleitet, sich ohne äufsere Erwärmung fortsetzt und eine reichliche rasche Destillation ohne Schäumen verursacht. Die während dieser Reaction destillirende, sehr klare und in rohem Zustand ätherisch und schwach knoblauchartig riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit wird später untersucht werden. Gewöhnlich bleiben in der Retorte zwei verschiedene Schichten zurück, von denen die obere

schwach nach Ambra riechende einige Aehnlichkeit mit der vorausgehenden Flüssigkeit hatte. Die andere schwerere syrupartige Schicht schien fast reine Phosphorsäure zu sein.

Das brennbare Gas, welches sich vor der freiwilligen Reaction entwickelt, verbindet sich, bei sehr schwachem diffusem Licht mit dem gleichen Volum Chlor behandelt, rasch damit; es wird Wärme frei und bildet sich eine schwere Flüssigkeit, welche dem Aethylenchlorür sehr ähnlich ist. Die Verfasser beabsichtigen darauf zurückzukommen.

Propylbromür, C_3H_7Br. — Zu seiner Darstellung bringt man in einen Kolben mit langem Halse 100 Th. reinen Propylalkohol, dann abwechselnd und in sehr kleinen Quantitäten 15 Th. Phosphor und 140 bis 145 Th. Brom. Man mufs darauf achten, dafs stets ein Ueberschufs von Phosphor vorhanden ist, um die Entstehung anderer Bromsubstitutionsproducte zu vermeiden. Die Reaction wird erst lebhaft, wenn der Phosphor geschmolzen ist. Um die Entzündung des Phosphors beim Zufügen von Brom zu verhüten, ertheilt man der Flüssigkeit in dem Kolben eine drehende Bewegung. Beim Schütteln entfärbt sich die Mischung fast vollständig in einigen Augenblicken, und gegen das Ende der Operation entweichen reichliche Dämpfe von Bromwasserstoffsäure.

Man destillirt alles unter 110° Uebergehende ab. Der Rückstand giebt bei der Behandlung mit seinem gleichen Volum kalten Wassers gewöhnlich noch eine gewisse Menge Propylbromür, welches sich am Boden des Kolbens sammelt und mittelst des Scheidetrichters getrennt wird; es wird wie das erste destillirt. Das vereinigte Destillat wird zweimal mit wenig Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und mehrmals rectificirt, indem man jedesmal die ersten und letzten Tropfen entfernt. Man erhält so eine wasserhelle, bewegliche Flüssigkeit, von ziemlich angenehmem Geruch, obgleich sie von dem schwach knoblauchartigen Geruch nie frei ist, wel-

eher ein Familiencharacter der ätherartigen Chlorüre, Bromüre und Jodüre zu sein scheint. Das Propylbromür siedet unter gewöhnlichem Druck bei 72°. An der Luft, besonders wenn diese feucht ist, färbt es sich ungefähr wie die homologen Bromüre von Aethyl und Methyl. Sein spec. Gewicht ist bei

0°	30°,15	54°,2
1,3497	1,301	1,2569

Man erhält daraus wie oben durch Interpolation

T	0°	10°	20°	30°	40°
V	1,000	1,0119	1,0248	1,0378	1,0514

T	50°	60°	70°	72°
V	1,0659	1,0811	1,0970	1,1003.

Wie für die Mehrzahl der anderen in dieser Hinsicht untersuchten Flüssigkeiten scheint der Ausdehnungscoëfficient mit steigender Temperatur rasch zu wachsen.

Propyljodür, C_3H_7J. — Es wurden in einer Retorte 100 Th. Propylalkohol und 185 Th. Jod zusammengebracht, dann in sehr kleinen Portionen 15 Th. Phosphor zugefügt. Bei jedesmaligem Zusatz von Phosphor trat eine lebhafte Reaction ein. Zuletzt wurde die Flüssigkeit fast farblos, und es waren zwei Schichten zu bemerken, von denen die untere hauptsächlich aus Propyljodür bestand. Dieses wurde mittelst eines Scheidetrichters getrennt, und nach dem Waschen ergab sich die Menge des Rohproducts in einem Fall zu 235 Grm., ein zweites Mal zu 237 Grm. Jodür, während die theoretische Menge 270 Grm. beträgt. Das Jodür wurde mit Wasser und etwas Soda gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und wie das Chlorür rectificirt. Es ist eine wasserhelle, angenehm süfslich und schwach nach Knoblauch riechende Flüssigkeit. Sein spec. Gewicht ist bei

0°	9°,1	52°,6	75°,3
1,7842	1,7674	1,6846	1,6373.

Vgl. auch diese Annalen **153**, 261.

Ameisensaures Propyl, CHO_2, C_3H_7. — 240 Th. Propylalkohol und 275 Th. fast trockenes ameisensaures Natron wurden in einer Retorte nach und nach mit 320 Th. englischer Schwefelsäure versetzt. Als ungefähr 300 Th. zugesetzt waren, wurde die Reaction lebhaft genug, um die Flüssigkeit zum Sieden zu bringen und es destillirte eine beträchtliche Menge über. Das Destillat wurde mit dem Rest der Schwefelsäure in die Retorte zurückgegossen.

Das durch Abgiefsen getrennte Rohproduct wurde zunächst destillirt, mit wenig Pottasche von Säure befreit und mit Chlorcalcium getrocknet, dann rectificirt. Es wurde eine wasserhelle, mit viel Luft gemischt angenehm obstartig riechende Flüssigkeit erhalten. Das spec. Gewicht beträgt bei

0°	38°,5	72°,5
0,9188	0,8761	0,835.

Vgl. auch diese Annalen **153**, 262.

Essigsaures Propyl, $C_2H_3O_2$, C_3H_7, wurde in derselben Weise aus 200 Grm. Propylalkohol, 400 Grm. essigsaurem Natron und 460 Grm. Schwefelsäure dargestellt. Sein spec. Gewicht ist bei

0°	42°,5	84°,6
0,910	0,8627	0,8128.

Vgl. auch diese Annalen **153**, 262.

Propionsaures Propyl, $C_3H_5O_2$, C_3H_7. — Eine Mischung von 540 Grm. Schwefelsäure und 1500 Grm. Wasser wurde nach dem Erkalten mit 254 Grm. Propylalkohol versetzt und dem Gemenge in einem mit einer Kältemischung umgebenen weithalsigen Gefäfs von etwa 4 Liter Inhalt nach und nach und unter beständigem Umrühren 370 Grm. fein pulverisirtes doppeltchromsaures Kali zugefügt. Ohne die sorgfältigste Abkühlung, welche durch unausgesetztes Umrühren unterstützt wird, würde die Ausbeute sich beträchtlich vermindern.

Nach Beendigung der Reaction, welche bei gleichzeitiger Inangriffnahme von zwei Portionen ungefähr 3 Stunden dauert, sammelt sich auf der Oberfläche eine leichte Flüssigkeit, welche mittelst des Scheidetrichters getrennt wird. Sie besteht hauptsächlich aus propionsaurem Propyl, etwas Propylaldehyd und unverändertem Propylalkohol. Durch Destillation des Rückstandes wird noch eine kleine Menge Ester gewonnen. Im Ganzen wurden nie mehr als 75 bis 76 pC. des angewandten Alkohols an Ester erhalten.

Die ätherische Flüssigkeit wurde neutralisirt, getrocknet und fractionirt destillirt, wobei reines propionsaures Propyl als wasserhelle, ziemlich angenehm nach Obst riechende Flüssigkeit resultirte. Es siedet bei 124°,3 unter 748 MM. Druck (oder ungefähr 124°,75 unter dem Normaldruck). Das spec. Gewicht dieses Esters wurde bestimmt bei

0°	51°,27	100°,6	108°,34
0,9022	0,8498	0,7944	0,7839.

Daraus berechnen sich folgende Werthe für die Ausdehnung:

T	0°	10°	20°	30°	40°	50°
V	1,000	1,011	1,022	1,034	1,046	1,059
T	60°	70°	80°	90°	100°	110°
V	1,073	1,087	1,101	1,117	1,134	1,153
T			120°	124°,75		
V			1,173	1,181.		

Vgl. auch diese Annalen **153**, 261.

Buttersaures Propyl, $C_4H_7O_2, C_3H_7$. — Eine Mischung von 378 Grm. trockenem buttersaurem Kali in kleinen Stücken und 180 Grm. Propylalkohol wurde nach und nach und unter Umrühren mit 295 Grm. Schwefelsäure versetzt. Nachdem etwas mehr als $^3/_4$ der Schwefelsäure zugesetzt waren, trat freiwilliges Sieden ein, worauf die Mischung sich in zwei Schichten, eine obere ätherische Flüssigkeit, und eine untere

Salzmasse trennte. Es wurde nun der Rest der Schwefelsäure zugesetzt und erkalten lassen, hierauf die Flüssigkeit abgegossen und der Rückstand mit Wasser behandelt. Es wurden 382 Grm., d. h. nahezu 98 pC. der theoretischen Menge an rohem Ester erhalten. Derselbe wurde nochmals rectificirt, indem man stets die ersten alkoholhaltigen und die letzten buttersäurehaltigen Theile ausschied. Schliefslich erhielt man eine wasserhelle neutrale Flüssigkeit von sehr angenehmem, zugleich an Obst und Pfeffermünze erinnerndem Geruch, welche unter 765 MM. Druck bei 135°,25 siedet. Das spec. Gewicht beträgt bei

0°	47°,24	100°,25	128°,75
0,8872	0,8402	0,7842	0,7525.

Vgl. auch diese Annalen **158**, 262 (wo der Siedepunkt zu 137°,25 angegeben ist).

Valeriansaures Propyl, $C_5H_9O_2, C_3H_7$. — 1 Theil Propylalkohol und $2^1/_2$ Th. valeriansaures Kali wurden in der bei der vorigen Verbindung beschriebenen Weise mit $1^1/_2$ Th. Schwefelsäure behandelt. Der wie oben angegeben gereinigte Ester ist eine wasserhelle Flüssigkeit, deren Geruch und Geschmack zwischen denen des valeriansauren Aethyls und Butyls liegen. Mit viel Luft eingeathmet riecht er nach reifen Quitten; die Dämpfe sind sehr betäubend. Das spec. Gewicht wurde gefunden bei

0°	50°,8	100°,15	113°,7
0,8862	0,8387	0,7906	0,7765.

Vgl. auch diese Annalen **158**, 262.

Propylaldehyd, C_3H_6O. — Derselbe wurde in geringer Menge als Nebenproduct bei der Einwirkung von chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure auf kalt gehaltenen Propylalkohol gewonnen. Dem früher (diese Annalen **155**, 362) bereits Mitgetheilten ist noch Folgendes hinzuzufügen. Das spec. Gewicht wurde bestimmt bei

0°	9°,7	32°,6
0,832	0,8192	0,7898.

Daraus berechnet sich das Volum V für die Temperatur T, wenn das Volum bei 0° gleich 1 gesetzt wird :

T	0°	5°	10°	15°	20
V	1,000	1,008	1,016	1,024	1,032
T	25°	30°	35°	40°	46°
V	1,040	1,0485	1,057	1,066	1,077

II.

Butylalkohol.

Der Butylalkohol wurde zuerst von Wurtz im Jahre 1852 aus dem Fuselöl von der Destillation der Runkelrübenmelasse isolirt. Die Verfasser haben die Destillationsproducte, welche vor dem Amylalkohol übergehen und manchmal 8 bis 10 pC. oder noch mehr Butylalkohol enthalten, zu dessen Abscheidung benutzt. Das Rohproduct wurde zunächst entwässert und dann der Destillation mit Rückfluſs unterworfen. Man muſs die Operation sehr allmälig ausführen und die Temperatur des Rückfluſskühlers nur wenig über dem Siedepunkt des Butylalkohols halten, um ihn von dem Amylalkohol zu trennen, und nur wenig über dem Siedepunkt des Propylalkohols bei der Trennung von dem letztern. Diese Vorsichtsmaſsregeln sind um so wichtiger, je kleiner die Menge des angewandten Rohproducts ist. Es wurden nach und nach mehrere Decaliter reiner Butylalkohol dargestellt. Derselbe siedet unter dem Normaldruck bei 108°. Sein spec. Gewicht ist bei

0°	11°	50°	100°
0,817	0,809	0,774	0,732

Daraus berechnen sich die in folgender Tabelle stehenden Zahlen für das Volum V bei den Temperaturen T ; die Tabelle enthält auſserdem noch die Spannkraft des Dampfes E für verschiedene Temperaturen.

T	0°	10°	20°	30°	40°	50°
V	1,000	1,0886	1,0187	1,029	1,0397	1,050
E	8 MM.	11	16	24	38	64

T	60°	70°	80°	90°	100°	108°
V	1,061	1,0735	1,0864	1,101	1,116	1,1284
E	104 MM.	166	254	377	556	760

Der Geruch des Butylalkohols erinnert etwas an den des wilden Jasmins. Der Butylalkohol wirkt nicht auf das polarisirte Licht. Sein Berechnungscoëfficient ist bei 9° für die Mitte des Orange 1,401.

Butylchlorür, C_4H_9Cl. — Es wurde wie das Propylchlorür nach zwei verschiedenen Methoden dargestellt. Nach der ersten wurde Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung in Butylalkohol eingeleitet, wozu auf 100 Th. Alkohol etwa 37 Th. Chlorwasserstoff erfordert werden, und nach 24 Stunden destillirt. Nach der zweiten Methode wurde Butylalkohol mit Fünffach-Chlorphosphor behandelt. Die Reaction verläuft in beiden Fällen weniger glatt, und die Ausbeute ist geringer, als bei den meisten anderen von den Verfassern dargestellten Estern. Indessen giebt die Behandlung mit Fünffach-Chlorphosphor doch ein befriedigenderes Resultat, als die erste Methode.

Es wurden 350 Grm. Butylalkohol und 175 Grm. Fünffach-Chlorphosphor angewandt und wie bei der Darstellung des Propylchlorürs (S. 267) verfahren. Was unter 75° übergeht, ist fast ausschliesslich Butylchlorür; auch die zwischen 75 und 90° übergehende Fraction enthält noch eine beträchtliche Menge davon. Die zwischen 90 und 105° destillirende Flüssigkeit enthält fast kein Chlorür mehr, dagegen viel unveränderten Butylalkohol. Was nachher kommt bis zu 120 oder 125° ist fast nur Butylalkohol.

Man fractionirt zuerst einmal die zwischen 90 und 105° übergegangene Flüssigkeit, wodurch man eine bemerkenswerthe Menge unter 90° siedenden Destillats erhält, welches mit der

zwischen 75 und 90° destillirten Fraction vereinigt wird. Letztere selbst liefert bei der fractionirten Destillation eine ziemlich beträchtliche Menge unter 75° destillirender Substanz. Zu der so erhaltenen Gesammtflüssigkeit wird noch die obere Schicht der in den Woulfe'schen Flaschen verdichteten Flüssigkeit gefügt, zweimal mit ungefähr 25 pC. Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und mit pulverisirtem Marmor gemischt, womit man sie 24 Stunden in Berührung läfst. Zuletzt wird systematisch fractionirt, was hier öfter wiederholt werden mufs, als bei dem Propylchlorür, weil der Butylalkohol viel weniger als der Propylalkohol in Wasser löslich, weit schwerer durch Waschen entfernt werden kann, seine Trennung daher vorzugsweise durch wiederholtes Fractioniren bewerkstelligt werden mufs.

Es wurden so bei mehreren Operationen im Ganzen ungefähr 650 Grm. Butylchlorür dargestellt. Es ist eine sehr bewegliche, farblose, vollkommen klare Flüssigkeit, von sehr angenehmem, obgleich sehr schwach knoblauchartigem Geruch. Sein Dampf bringt im Munde einen etwas süfslichen Geschmack hervor. Es siedet unter dem Normaldruck bei 69°. Das spec. Gewicht ist bei

0°	27°,8	59°
0,8953	0,8651	0,8281.

Hieraus wurden für die Ausdehnung folgende Zahlen berechnet :

T	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	69°
V	1,000	1,0119	1,0245	1,0378	1,0519	1,0668	1,0827	1,0981

Wenn man die Volume des Propylchlorürs und des Butylchlorürs in gleichen Abständen von ihren respectiven Siedepunkten mit einander vergleicht, indem man ihre Volume bei den Siedetemperaturen zur Einheit nimmt, so findet man :

Abstände von den	Volume des	
Siedepunkten	Propylchlorürs	Butylchlorürs
0°	1,000	1,0000
10°	0,985	0,9848
20°	0,9708	0,9705
30°	0,9572	0,957
40°	0,9443	0,9443
50°	0,9322	0,9322
60°	0,9209	0,9208
70°	0,9103	0,9101

Man wird nicht leicht eine gröfsere Uebereinstimmung finden.

Wenn man die Destillation des bei 125° in der Retorte gebliebenen Rückstandes fortsetzt, so treten ganz dieselben Erscheinungen und in der nämlichen Reihenfolge ein, wie sie für den Rückstand von der Darstellung des Propylchlorürs (S. 268) beschrieben wurden. Zuerst erhält man ein an Butylalkohol reiches Destillat; über 200° entwickelt sich dann brennbares Gas, welches mit rufsender, stark leuchtender Flamme verbrennt und sich leicht mit Chlor vereinigen läfst. Später tritt Aufschäumen und bei Wegnahme des Feuers freiwillige Destillation einer klaren Flüssigkeit ein, welche gleichzeitig nach rohem Petroleum und schwach nach Knoblauch riecht. Während der ganzen Dauer dieser Destillation bleibt die Temperatur des destillirenden Dampfes zwischen 135 und 138°, d. h. weit niedriger, als sie beim Eintritt des Schäumens war. Wenn die freiwillige Reaction aufgehört hat, bleiben in der Retorte zwei Schichten, eine obere, schwach nach Ambra riechende, in Wasser unlösliche, welche sich leicht von der unteren syrupförmigen, aus Phosphorsäure bestehenden Schicht trennen läfst.

Die Gasentwickelung geht stets der freiwilligen Endreaction voraus; während dieser letzteren ist kein Ueberdruck, sondern im Gegentheil eine Tendenz zur Absorption zu beo-

merken. Die Verfasser gedenken auf das Gas und die Producte der freiwilligen Destillation später zurückzukommen.

Butylbromür, C_4H_9Br. — In einem langhalsigen Kolben wurden 120 Th. Butylalkohol nach und nach und in sehr kleinen Portionen mit 15 Th. Phosphor und 140 bis 145 Th. Brom versetzt, wobei stets der Phosphor zuerst zugefügt und dafür gesorgt wurde, dafs er während der ganzen Dauer der Reaction immer in kleinem Ueberschufs vorhanden war. Die Reaction verläuft wie bei der Darstellung des Propylbromürs (S. 269).

Bei der Destillation fängt man das unter 120 bis 125° Uebergehende gesondert auf; man wäscht es zwei- oder dreimal mit einer kleinen Menge Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und rectificirt, wobei man jedesmal die ersten und letzten Theile entfernt.

Auf diese Art wurde eine wasserhelle Flüssigkeit von angenehm ätherischem, schwach knoblauchartigem Geruch erhalten. An der Luft, besonders wenn diese feucht und warm ist, färbt sich das Butylbromür gelb. Es siedet unter gewöhnlichem Druck bei 90°,5. Sein spec. Gewicht beträgt bei

0°	40°,2	73°,5
1,249	1,191	1,1406

Aus diesen Zahlen sind die in folgender Tabelle angegebenen Volume für die darüberstehenden Temperaturen berechnet.

T	0°	10°	20°	30°	40°
V	1,000	1,0116	1,0235	1,0358	1,0485
T	50°	60°	70°	80°	90°,5
V	1,0617	1,0754	1,0897	1,1045	1,1208

Die Vergleichung des Butylbromürs mit dem Propylbromür dient zur weiteren Bestätigung der von Pierre vor mehr als 20 Jahren gemachten allgemeinen Beobachtung, dafs eine Flüssigkeit gewöhnlich zwischen denselben Temperaturgrenzen um so ausdehnbarer ist, je niedriger ihr Siedepunkt liegt.

Wenn man die Zusammenziehung des Propylbromürs und Butylbromürs für gleiche Intervalle von ihren respectiven Siedepunkten vergleicht, so findet man:

Abstände von den Siedepunkten	Volume des Propylbromürs	Volume des Butylbromürs
0°	1,000	1,000
10°	0,985	0,986
20°	0,971	0,973
30°	0,958	0,960
40°	0,945	0,948
50°	0,933	0,936
60°	0,922	0,925
70°	0,911	0,914

Wenn auch der Unterschied nicht grofs ist, so wird er doch um so merklicher, je mehr man sich vom Siedepunkt entfernt. Die flüchtigere Flüssigkeit zieht sich ein wenig schneller zusammen, als die andere. Wenn man die Zusammenziehung der Bromüre von Methyl, Aethyl, Propyl, Butyl und Amyl für gleiche Abstände von ihren Siedepunkten mit einander vergleicht, so findet man folgende Resultate:

Abstände von den Siedepunkten	Bromür von Methyl	Aethyl	Propyl	Butyl	Amyl
0°	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
10°	0,985	0,985	0,985	0,986	0,985
20°	0,971	0,971	0,971	0,973	0,973
30°	0,958	0,958	0,958	0,960	0,961
40°	0,944	0,945	0,945	0,948	0,949
50°	—	0,933	0,933	0,936	0,937
60°	—	0,920	0,922	0,925	0,926
70°	—	0,909	0,911	0,914	0,915
80°	—	—	0,901	0,903	0,905
90°	—	—	0,893	0,893	0,895
100°	—	—	—	—	0,885
110°	—	—	—	—	0,876

Die Unterschiede der Volume bei correspondirenden Temperaturen sind im Allgemeinen nicht von Belang. Immerhin scheint die Zusammenziehung um so langsamer stattzufinden, je höher der Siedepunkt liegt.

Butyljodür, C_4H_9J. — Zu seiner Darstellung wurden in einem Kolben mit langem Halse 100 Grm. Butylalkohol und 150 Grm. Jod zusammengebracht, hierauf 16 Grm. Phosphor in sehr kleinen Portionen eingetragen, wobei man vor dem Zufügen einer neuen Portion jedesmal das Ende der durch den vorhergehenden Zusatz hervorgebrachten Reaction abwartete. Die Reaction ist beendigt, wenn die Mischung sich nahezu entfärbt hat.

Durch Zufügen von ein wenig Wasser, welches einen Theil der gebildeten Jodwasserstoffsäure aufnimmt, ließen sich 200 Grm. rohes Butyljodür abscheiden. Bei einer zweiten Ausführung des Versuches, welche mit 150 Grm. Butylalkohol, 225 Grm. Jod und 22 Grm. Phosphor angestellt wurde, ergaben sich 330 Grm. rohes Jodür. Die mittlere Ausbeute dieser beiden Versuche war demnach 212 Grm. Jodür auf 100 Grm. Butylalkohol; die theoretische Menge ist 247 Grm.

Das rohe Jodür wurde mehrmals zuerst mit reinem, zuletzt mit schwach sodahaltigem Wasser gewaschen; die bei den zwei Darstellungen gewonnenen 530 Grm. reducirten sich hierbei auf 455 Grm. Das so gereinigte und mit Chlorcalcium getrocknete Jodür wurde schließlich mehrmals destillirt, wobei man jedesmal die ersten und letzten Tropfen beseitigte. Es wurde eine neutrale durchsichtige, ätherisch, wenig knoblauchartig und betäubend riechende Flüssigkeit erhalten, welche sehr regelmäßig bei 122°,5 siedet, und deren spec. Gewicht beträgt bei

0°	8°,3	56°,7	98°,8
1,6345	1,6214	1,5387	1,464.

Daraus können durch Interpolation folgende Zahlen für die Volume V bei den Temperaturen T abgeleitet werden :

T	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60
V	1,000	1,0098	1,020	1,0311	1,0423	1,0539	1,0658

T	70°	80°	90°	100°	110°	122°,5
V	1,076	1,0904	1,1038	1,1166	1,1308	1,148.

Zwei Jodbestimmungen ergaben im Mittel 68,68 pC.; die Rechnung verlangt 68,99 pC. Die beobachtete Dampfdichte beträgt 6,217, die berechnete 6,343.

Ameisensaures Butyl, CHO_2, C_4H_9. — Zur Darstellung dieser Verbindung wurden in einer hinreichend geräumigen Retorte 300 Grm. Butylalkohol und 275 Grm. fast trockenes ameisensaures Natron zusammengebracht, hierauf in kleinen Portionen ungefähr 310 Grm. gewöhnliche Schwefelsäure zugefügt. Der Verlauf der Reaction ist wie bei dem entsprechenden Propylester.

Der flüssige Theil des Reactionsproductes wurde abgegossen und etwas Wasser in die Retorte gegeben, um noch eine kleine Menge Ester zu gewinnen, welche mittelst des Scheidetrichters getrennt wurde. Nachdem sich bei einer ersten bis zu 125° fortgesetzten Rectification herausgestellt hatte, dafs das Rohproduct noch freie Säure enthielt, wurde das Destillat bis zu vollkommener Neutralität mit pulverförmiger Kreide geschüttelt, dann mit trockenem Chlorcalcium entwässert, endlich mehrmals rectificirt.

Es wurde so eine klare, ziemlich angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit erhalten, welche bei 98°,5 siedet und deren spec. Gewicht beträgt bei

0°	24°	50°,8	88°,4
0,8845	0,850	0,8224	0,7962.

Daraus berechnet sich die Ausdehnung :

T	0°	10°	20°	30°	40°	50°
V	1,000	1,0115	1,0235	1,0358	1,0487	1,062

T	60°	70°	80°	90°	98°,5
V	1,076	1,0904	1,1058	1,1209	1,1345.

Essigsaures Butyl, $C_2H_3O_2, C_4H_9$, wurde wie die vorhergehende Verbindung aus 100 Th. Butylalkohol, 150 Th. essigsaurem Natron und 180 Th. Schwefelsäure dargestellt. Das essigsaure Butyl scheint sehr wenig in Wasser löslich zu sein, weshalb man es ohne zu grofsen Verlust durch wiederholte Waschungen reinigen kann. Nachdem es mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt worden war, zeigte es sich als wasserhelle, bei 115°,5 siedende Flüssigkeit von angenehmem Geruch, welcher zugleich an den der Banane, der Ananas und gewisser Birnen erinnert.

Bei einer zweiten in gröfserem Mafsstab ausgeführten Darstellung wurden aus 280 Grm. Butylalkohol mit Hülfe von 375 Grm. essigsaurem Natron und 420 Grm. Schwefelsäure 390 Grm. roher Ester erhalten, während die Theorie 393 Grm. verlangt. Bei dieser zweiten Darstellung flofs die Schwefelsäure durch eine sehr fein ausgezogene Trichterröhre tropfenweise, fast continuirlich in die Mischung, welche beständig in Bewegung gehalten wurde. Erst nachdem sämmtliche Schwefelsäure zugesetzt war, klärte sich die Mischung, welche bis dahin etwas teigig geblieben war, plötzlich, und die rascher als vorher stattfindende Wärmeentwickelung reichte hin, um eine freiwillige Destillation der Flüssigkeit zu bewirken. Als die Reaction sich ein wenig beruhigt hatte, wurde noch mehrmals umgeschüttelt, bis keine freiwillige Erwärmung mehr eintrat.

Hierauf wurde die oben schwimmende Flüssigkeit abgegossen; dazu kamen noch ungefähr 15 Grm., welche sich auf Zusatz von Wasser zu dem Salzrückstand ausschieden. Mit fein pulverisirter Kreide neutralisirt, mit Chlorcalcium getrocknet und einer Reihe von fractionirten Destillationen unterworfen ergaben sich ungefähr 300 Grm. neutrales essigsaures Butyl, welches unter dem Druck von 764 MM. sehr regelmäfsig bei 116°,5 siedete. Sein spec. Gewicht wurde bestimmt bei

0°	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
0,9057	0,8668	0,8328	0,8096	0,7872

woraus sich die Ausdehnung folgendermafsen ergiebt:

T	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
V	1,000	1,0114	1,0233	1,0357	1,0484	1,0614	1,0749

T	70°	80°	90°	100°	110°	116°,5
V	1,0889	1,1035	1,119	1,135	1,152	1,1633.

Das essigsaure Butyl scheint mit ziemlicher Energie die letzten Spuren von Wasser zurückzuhalten, und diesem Umstand ist es ohne Zweifel mit zuzuschreiben, dafs frühere Beobachter einen anderen Siedepunkt für den Ester gefunden haben.

Propionsaures Butyl, $C_3H_5O_2$, C_4H_9. — Dasselbe wurde auf die bei dem vorhergehenden Ester beschriebene Weise aus 200 Grm. Butylalkohol, 300 Grm. trockenem propionsaurem Kali und 275 Grm. Schwefelsäure dargestellt. Das propionsaure Kali rührte von der Verseifung des propionsauren Propyls her, welches direct durch Oxydation von Propylalkohol gewonnen war.

Es wurden 336 Grm. roher Ester erhalten (die Theorie verlangt 340 Grm.), welcher nach der gewöhnlichen Reinigung eine vollkommen wasserhelle, neutrale, sehr angenehm riechende Flüssigkeit lieferte, die unter einem Druck von 764 MM. regelmäfsig bei 135°,7 siedet. Sein spec. Gewicht wurde gefunden bei

0°	49°,2	100°,15	116°,5
0,[illegible]	0,[illegible]	0,7696	0,[illegible]

Vgl. auch diese Annalen 158, 262.

Buttersaures Butyl, $C_4H_7O_2$, C_4H_9. — Zu seiner Darstellung wurde ein Paar zusammengekuppelter und mit Rührvorrichtung versehener Gefäfse angewandt. In jedes derselben wurde eine Mischung von 300 Grm. Butylalkohol und 540 Grm. Schwefelsäure, welche vorher mit 1500 bis 1600 Grm. Wasser verdünnt und erkaltet war, gebracht. Hierauf wurden in jedes

Gefäfs in kleinen Portionen und unter fortwährendem Umrühren 400 Grm. fein pulverisirtes doppeltchromsaures Kali eingetragen. Die beiden Gefäfse waren mit einer Kältemischung umgeben, weil jede Erwärmung die Ausbeute an buttersaurem Butyl merklich beeinträchtigt.

Das Eintragen der ganzen Menge von doppeltchromsaurem Kali erforderte ungefähr 2 bis $2^1/_2$ Stunden. Eine halbe Stunde nach Beendigung der Reaction wurde die ätherische Flüssigkeit mittelst eines Scheidetrichters getrennt. Sie betrug im Mittel aus 10 solchen Doppeloperationen 87 bis 88 pC. des angewandten Alkohols.

Diese Flüssigkeit bestand hauptsächlich aus buttersaurem Butyl, welches mit etwas Butylaldehyd und unverändertem Butylalkohol gemischt war. Die in den Gefäfsen zurückgebliebene saure Flüssigkeit enthielt etwas Buttersäure, welche nicht weiter untersucht wurde; aus diesem Rückstand läfst sich durch Destillation noch ein wenig Ester gewinnen, welcher jedoch reicher an Butylaldehyd ist, als der zuerst in der Kälte abgehobene Theil. Man beendigt die Destillation, wenn das übergehende säuerliche Wasser keine Oelhaut mehr abscheidet, was gewöhnlich bei 102 oder 103° der Fall ist.

Nachdem der Ester vielmals mit Chlorcalcium geschüttelt und noch längere Zeit damit in Berührung geblieben war, wurde er einer Reihe von fractionirten Destillationen unterworfen. Es wurde so eine vollkommen wasserhelle, neutrale, angenehm nach Obst riechende Flüssigkeit erhalten, welche unter dem Druck von 758 MM. regelmäfsig bei 149°,5 siedet und deren spec. Gewicht beträgt bei

0°	50°,8	99°,8	128°,8
0,8719	0,8238	0,7753	0,7439

Vgl. auch diese Annalen **153**, 264.

Um jeden Zweifel über die Natur des Esters zu zerstreuen, wurden 150 Grm. desselben mit Kalihydrat verseift und die Producte, Butylalkohol und buttersaures Kali, identificirt.

Es wurden aus 5260 Grm. Butylalkohol durch directe Oxydation 1765 Grm. völlig reines buttersaures Butyl dargestellt, ungerechnet die Butylaldehyd oder -alkohol enthaltenden Rückstände.

Das buttersaure Butyl ist isomer mit dem Butylaldehyd; man hat in der That

$$C_4H_7O_2, C_4H_9 = 2\,C_4H_8O.$$

Die gleichzeitige Entstehung dieser beiden Körper bei der Oxydation des Butylalkohols hat demnach nichts Ueberraschendes; das Ueberwiegen des einen oder anderen Products ist ohne Zweifel eine Frage der Mengenverhältnisse und der Temperatur.

Valeriansaures Butyl, $C_5H_9O_2, C_4H_9$. — 100 Th. Butylalkohol wurden in einer Retorte mit 216 Th. trockenem valeriansaurem Kali (von der Verseifung des valeriansauren Amyls herrührend, welches durch Oxydation des Amylalkohols dargestellt war) gemischt, dann nach und nach in kleinen Portionen 115 bis 120 Th. Schwefelsäure zugefügt. Die dabei eintretende Erwärmung schien etwas geringer, als bei der Darstellung des valeriansauren Aethyls.

Nachdem die Säure vollständig zugesetzt war, hielt man die Mischung 45 bis 50 Minuten lang auf einer ihrem Siedepunkt naheliegenden Temperatur; nach dem Erkalten wurde dann die obere Flüssigkeitsschicht abgehoben. Durch wiederholten Zusatz von etwas Wasser zu dem schwammigen Salzrückstand wurde noch eine neue Menge der ätherischen Flüssigkeit gewonnen.

Es wurden aus 100 Grm. Butylalkohol 208 Grm. einmal destillirtes Rohproduct gewonnen (die Theorie verlangt 213,5 Grm.). Die Reinigung geschah wie bei den vorausgehenden Estern.

Das valeriansaure Butyl siedet unter dem Normaldruck sehr regelmäfsig bei 173,4°; es hat einen ziemlich angenehmen Geruch, ähnlich dem valeriansauren Aethyl. Durch Verseifung

von 100 Grm. des Esters wurden Butylalkohol und Valeriansäure regenerirt. Das spec. Gewicht des valeriansauren Butyls beträgt bei

0°	49,7°	100°	155,8°
0,8884	0,8438	0,7966	0,7428.

Daraus berechnen sich folgende Zahlen für die Ausdehnung :

T	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
V	1,000	1,010	1,0203	1,0309	1,0419	1,0532	1,0648
T	70°	80°	90°	100°	110°	120°	130°
V	1,0768	1,0892	1,1021	1,1153	1,1286	1,1423	1,1565
T	140°	150°	160°	170°	173,4°		
V	1,1714	1,1867	1,2027	1,2190	1,2246.		

Butylaldehyd, C_4H_8O. — Er wurde als Nebenproduct bei der Darstellung von buttersaurem Butyl durch Oxydation des Butylalkohols mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure bei niederer Temperatur erhalten. Dem früher bereits Mitgetheilten (diese Annalen 153, 363) ist noch Folgendes zuzufügen. Das spec. Gewicht wurde gefunden bei

0°	27,75°	50,4°
0,8616	0,7914	0,768.

Daraus berechnen sich für die Ausdehnung folgende Zahlen :

T	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°
V	1,000	1,0064	1,013	1,020	1,027	1,0345	1,042
T	35°	40°	45°	50°	55°	62°	
V	1,050	1,0585	1,067	1,076	1,0856	1,0996.	

III.

Amylalkohol.

Nachdem ungefähr 25 Liter desselben so vollständig als möglich gereinigt waren, wurde zunächst festgestellt, daſs der Siedepunkt nicht zwischen 131,8 und 132°, wie man gewöhnlich annimmt, sondern zwischen 130 und 130,2° unter dem

Normaldruck liegt. Sein spec. Gewicht bei 0° wurde zu 0,826 gefunden. Er dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach links.

Der Amylalkohol wurde wie die vorhergehenden Alkohole in verschiedenen Zuständen untersucht, nämlich 1) durch fractionirte Destillation aus Runkelrübenfuselöl abgeschieden (I), 2) als unangegriffener Rückstand von der Oxydation des Amylalkohols mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure (II), 3) aus valeriansaurem Amyl, welches durch genannte Oxydation dargestellt war, regenerirt (III). In allen drei Fällen wurden zur Reinigung außer der fractionirten Destillation nur wasserentziehende Mittel angewandt.

Der Siedepunkt unter Normaldruck wurde gefunden für

I	II	III
130 bis 130,2°	130 bis 130,5°	130 bis 130,4°.

Das spec. Gewicht beträgt bei verschiedenen Temperaturen :

Beobachtete Temperaturen	I	II	III
0°	0,8253	0,8253	0,8261
51,1°	0,7874	—	0,7894
53,6°	—	0,7852	—
99,9°	0,7456	0,7452	—
100,3°	—	—	0,7454
119,7°	—	0,7256	—
121,6°	—	—	0,7248
123°	0,7214	—	—

Daraus berechnen sich durch Interpolation folgende Zahlenreihen :

Temperaturen	I	II	III
0°	0,8253	0,8253	0,8261
25°	0,8074	0,8073	0,8084
50°	0,7884	0,7883	0,7894
75°	0,7674	0,7673	0,7685
100°	0,7454	0,7452	0,7464
125°	0,7195	0,7194	0,7204

Der Brechungsindex betrug für alle drei Proben 1,411, und die Drehung der Polarisationsebene in einem Apparat von Soleil und Duboscq bei 20 CM. langer Röhre für I 8 Theilstriche, für II 9 und für III 8,5 Theilstriche.

Amylaldehyd, $C_5H_{10}O$. — Er wurde bei der Darstellung von valeriansaurem Amyl durch Oxydation von Amylalkohol mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure als Nebenproduct gewonnen. Der Amylaldehyd riecht weniger erstickend, als die niederen Glieder der homologen Reihe; er siedet unter Normaldruck regelmäfsig bei 92,5° und oxydirt sich leicht an der Luft, besonders bei Gegenwart von fein vertheiltem Platin zu Valeriansäure. Sein spec. Gewicht wurde gefunden bei

0°	43,4°	71,9°
0,8209	0,778	0,7485.

Daraus berechnen sich folgende Zahlen für die Ausdehnung :

T	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°
V	1,000	1,006	1,012	1,018	1,024	1,0305	1,037	1,0437
T	40°	45°	50°	55°	60°	65°	70°	75°
V	1,0505	1,0574	1,0645	1,0719	1,0792	1,0869	1,0945	1,1023

T	80°	85°	92,5°
V	1,1107	1,1194	1,1337.

Buttersaures Amyl, $C_4H_7O_2$, C_5H_{11}. — In einer geräumigen Retorte wurden 528 Grm. Amylalkohol und 756 Grm. trockenes buttersaures Kali in kleinen Stücken mit einander gemischt, hierauf nach und nach in kleinen Portionen 588 Grm. gewöhnliche Schwefelsäure zugefügt. Die Reaction verlief wie bei der Darstellung der vorausgehenden Esterarten. Es wurden 910 Grm. roher Ester erhalten; die Theorie verlangt 948 Grm. Nach der gewöhnlichen Reinigun[illegible] [illegible]s buttersaure Amyl als vollkommen wasserhelle [illegible] halten, welche mit viel Luft [illegible] ange[illegible]

neitteäpfeln riecht. Es siedet unter 765 MM. Druck sehr regelmäfsig bei 170,5°. Das spec. Gewicht beträgt bei

0°	55,4°	100,2°	139,5°
0,8769	0,8264	0,7839	0,7446,

woraus sich für die Ausdehnung folgende Zahlenreihe berechnen läfst :

T	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
V	1,000	1,010	1,021	1,032	1,043	1,055	1,067
T	70°	80°	90°	100°	110°	120°	130°
V	1,080	1,093	1,106	1,119	1,134	1,148	1,163

T	140°	150°	160°	170,3°
V	1,179	1,1955	1,2125	1,2315.

Valeriansaures Amyl, $C_5H_9O_2$, C_5H_{11}. — Es wurden zuerst 540 Grm. Amylalkohol mit einem kalten Gemische von 825 bis 850 Grm. Schwefelsäure und ungefähr 400 Grm. Wasser versetzt. Die Mischung wurde in ein 4 bis 5 Liter fassendes Gefäfs mit weiter Oeffnung, welches mit Rührvorrichtung versehen war und durch beständig sich erneuerndes Wasser kalt gehalten wurde, gebracht, dann ungefähr 2250 Grm. Wasser zugefügt und unter fortwährendem Umrühren 675 Grm. fein pulverisirtes doppeltchromsaures Kali nach und nach eingetragen *).

Das Verfahren bei der Darstellung ist im Uebrigen dem bei dem buttersauren Butyl befolgten ganz ähnlich (s. S. 283).

Das so erhaltene valeriansaure Amyl ist eine wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem, obstartigem, etwas an

*) Anstatt das chromsaure Kali in kleinen Portionen in die Mischung von Alkohol und verdünnter Schwefelsäure einzutragen, kann man verdünnte Schwefelsäure tropfenweise in ein Gemenge von Wasser, doppeltchromsaurem Kali und Alkohol fliefsen lassen. Dieses Verfahren wäre für eine Darstellung im Grofsen sogar bequemer und die Ausbeute weicht nicht merklich von der nach der anderen Methode erzielten ab. Diefs gilt nicht allein für die Darstell[illegible]nsauren Amyls, sondern auch für die des butter[illegible]l des propionsauren Propyls.

Mentha erinnerndem Geruch, beim Einathmen zum Husten reizend. Es siedet regelmäfsig bei 190°. Das spec. Gewicht beträgt bei

0°	50,67°	100°	149,5°
0,874	0,832	0,787	0,740.

Vgl. auch diese Annalen **153**, 260.

IV.

Verschiedene ätherartige Verbindungen, welche sich indirect vom Propyl- und Amylalkohol ableiten.

Valeriansaures Methyl, $C_5H_9O_2$, CH_3. — Zu seiner Darstellung wurden 700 Grm. trockenes valeriansaures Kali und 150 Grm. Methylalkohol in einer Retorte zusammengebracht. Nach einigen Stunden hatte sich ein grofser Theil des valeriansauren Kali's in dem Alkohol aufgelöst. Man setzte nun in kleinen Portionen 300 Grm. gewöhnliche Schwefelsäure und danach noch 75 Grm. Wasser zu und liefs die gut verschlossene Retorte über Nacht stehen. Durch Destillation des Gemenges wurden ungefähr 300 Grm. Ester erhalten; eine weitere Quantität wurde beim Waschen des Retorteninhaltes mit wenig Wasser gewonnen.

Das vereinigte Rohproduct gab bei der Rectification eine ziemlich ansehnliche Menge unangegriffenen Methylalkohol, der zuerst überging, und später einen reichlichen Rückstand von freier Valeriansäure. Die alkoholische Flüssigkeit und der saure Rückstand wurden vereinigt und mit 60 Grm. gewöhnlicher Schwefelsäure versetzt. Die Mischung erwärmte sich beim Umschütteln, und die Rectification der oben schwimmenden Flüssigkeitsschicht zeigte, dafs fast der ganze vorhandene Methylalkohol esterificirt worden war. Eine neue Operation, welche direct mit einer Mischung von Methylalkohol und Valeriansäure und unter dem Einflufs einer Menge

Schwefelsäure, welche die Hälfte von der angewandten Valeriansäure betrug, vorgenommen wurde, führte zu dem Resultat, dafs in diesem Fall die Esterbildung eben so leicht wie bei der Buttersäure von Statten geht.

Durch mehrmalige Rectification der nach den beiden Methoden erhaltenen Flüssigkeit wurde ohne Mühe mehr als die Hälfte zwischen 116 und 122° abgeschieden; nach drei- oder viermaliger Destillation mit Rückflufs wurde eine reichliche Menge einer Flüssigkeit erhalten, welche unter 755 MM. Druck bei 117,25° siedet. Das valeriansaure Methyl besitzt einen ziemlich angenehmen, an reife Bananen erinnernden Geruch; es ertheilt dem Wasser einen etwas pfefferähnlichen, gleichfalls an Bananen erinnernden Geschmack. Sein spec. Gewicht beträgt bei

0°	41,5°	64,3°	100,1°
0,9005	0,8581	0,8343	0,7945,

woraus die Ausdehnung berechnet wurde, wie folgt:

T	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
V	1,000	1,0112	1,0228	1,0347	1,0475	1,0604	1,0735

T	70°	80°	90°	100°	110°	117,5°
V	1,0877	1,1022	1,1172	1,1334	1,1500	1,163.

Propionsaures Aethyl, $C_3H_5O_2$, C_2H_5. — Nachdem in einer Retorte 448 Grm. trockenes propionsaures Kali und 200 Grm. 95procentiger Weingeist mit einander gemischt waren, wurden 440 Grm. Schwefelsäure in kleinen Portionen und unter Umschütteln zugesetzt. Es wurde so viel Wärme entwickelt, dafs eine ansehnliche Menge Flüssigkeit ohne äufsere Erwärmung überdestillirte. Die Abscheidung des rohen Esters geschah wie beim propionsauren Butyl.

Das reine propionsaure Aethyl ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche unter gewöhnlichem Druck regelmäfsig bei einer von 100° sehr wenig entfernten Temperatur siedet. Sein sehr angenehmer, aber betäubender Geruch erinnert an den des essigsauren Aethyls. Das spec. Gewicht würde bestimmt bei

0°	45,1°	83°
0,9139	0,8625	0,816.

Daraus ergiebt sich die Ausdehnung, wie folgt :

T	0°	10°	20°	30°	40°	50°
V	1,000	1,0122	1,025	1,038	1,052	1,0665

T	60°	70°	80°	90°	100°
V	1,0816	1,0975	1,1142	1,1313	1,1505.

Valeriansaures Aethyl, $C_5H_9O_2$, C_2H_5. — In einer Retorte wurden 100 Th. 98 procentiger Weingeist und etwas über 300 Th. trockenes valeriansaures Kali zusammengebracht, dann in kleinen Portionen 170 Th. concentrirte Schwefelsäure zugefügt. Nachdem die Temperatur der Mischung eine Stunde lang auf 100° erhalten worden war, wurde die obere Flüssigkeitsschicht abgehoben und der Salzrückstand mit wenig Wasser behandelt, um noch etwas Ester abzuscheiden. Die Reinigung des rohen Esters wurde auf die gewöhnliche Art vorgenommen.

Das reine valeriansaure Aethyl ist eine vollkommen durchsichtige neutrale Flüssigkeit, welche unter dem Normaldruck sehr regelmäfsig bei 135,5° siedet. Es riecht sehr angenehm, zugleich an Reinetteäpfel und Mentha aquatica erinnernd. Der Geruch ist sehr durchdringend und reizt zum Husten, wenn der Dampf in einigermafsen beträchtlicher Menge eingeathmet wird.

Ein Theil des Esters wurde mit Kali verseift und Alkohol und valeriansaures Kali regenerirt. Das spec. Gewicht des valeriansauren Aethyls wurde bestimmt bei

0°	55,7°	99,63°	122,5°
0,886	0,832	0,7843	0,7582.

Hieraus folgt für die Ausdehnung folgende Zahlenreihe :

T	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°
V	1,000	1,0104	1,0218	1,0337	1,0458	1,0583	1,0712	1,0845
T	80°	90°	100°	110°	120°	130°	135,5°	
V	1,0988	1,1138	1,1295	1,1459	1,1632	1,1808	1,190.	

Einige Bemerkungen über die gemeinsame Destillation von Wasser und gewissen darin unlöslichen Alkoholen.

Wenn man eine Mischung von Amylalkohol und Wasser in einem Destillationsgefäfs erhitzt, so steigt die Temperatur der Flüssigkeit rasch auf 96°. Bei diesem Punkt fängt die Flüssigkeit zu sieden an und die Temperatur wird merklich constant. Es destillirt ein trübes Gemenge von Wasser und Amylalkohol, welches sich schnell in zwei Schichten trennt. Wenn man während des Verlaufs der Destillation das Verhältnifs der beiden Schichten in den verschiedenen Fractionen bestimmt, so erkennt man, *dafs während des ganzen Verlaufs der Operation, und so lange der Siedepunkt sich bei 96° erhält, die Volume von Wasser und Amylalkohol im Destillat in dem constanten Verhältnifs von 2 zu 3 zu einander stehen.*

Eine Aenderung tritt erst ein, wenn in der Retorte nur noch reines Wasser oder reiner Amylalkohol vorhanden ist, je nachdem von dem einen oder andern ein Ueberschufs angewandt wurde. In ersterem Fall steigt die Temperatur plötzlich auf 100°, in letzterem Fall auf 130°.

Dieses dreifache Resultat : *constante Siedetemperatur, Siedepunkt unterhalb desjenigen der flüchtigsten von den beiden Flüssigkeiten, Constanz des Verhältnisses der beiden gleichzeitig destillirenden Substanzen* ist sehr bemerkenswerth an und für sich und wegen seiner praktischen Folgen.

Augenscheinlich liegt hier kein isolirtes Factum, sondern vielmehr ein specieller Fall eines allgemeinen Gesetzes vor, dessen Ausdruck zu finden von Wichtigkeit war. Es wurde daher Butylalkohol derselben Versuchsreihe unterworfen, welcher wenig genug in Wasser löslich ist, um in dieser Hinsicht dem Amylalkohol angereiht werden zu können. Bei der Erwärmung eines Gemenges von Butylalkohol und Wasser in einer Retorte trat zuerst ein etwas unregelmäfsiges Sieden ein, welches sich aber leicht durch Hineinwerfen von einigen

Enden Platindraht und zwei oder drei Bimssteinstückchen reguliren liefs.

Der Siedepunkt erhob sich bis 90°,5 und blieb dann merklich stationär bis zum vollkommenen Verschwinden des Butylalkohols in Gegenwart eines Ueberschusses von Wasser. Bei zwei Versuchsreihen wurde das Destillat in je 7 gleichen Fractionen aufgefangen. Jede Fraction bestand aus 50 CC. Butylalkohol und 10 CC. Wasser.

Wenn im Verlauf der Destillation eine der beiden Substanzen, das Wasser oder der Alkohol allein in der Retorte zurückbleibt, so erhebt sich der Siedepunkt auf 100° im ersten, oder auf 108° im zweiten Fall.

Bei der Mischung von Wasser und Amylalkohol beträgt die Erniedrigung des Siedepunkts gegen den des Wassers 4° und gegen den des Amylalkohols 34°.

Bei der Mischung von Wasser und Butylalkohol ist die Erniedrigung des Siedepunkts gegen den des Wassers 9,5° und gegen den des Butylalkohols 17,5°.

Wenn man ein Gemenge von Wasser mit Amylalkohol und Butylalkohol zugleich der Destillation unterwirft, so ist der Siedepunkt nicht mehr stationär. Er steigt fortwährend vom Anfang der Destillation an bis zum Schlufs; aber er bleibt stets zwischen 90,5° und 96°. Der Siedepunkt scheint um so höher zu liegen, je gröfser der Gehalt an Amylalkohol in dem Gemenge ist. Das Verhältnifs des Wassers im Destillat steigt ebenfalls mit dem Siedepunkt der Mischung; aber es bleibt stets über $^{1}/_{6}$ und unter $^{2}/_{5}$ des Gesammtvolums der destillirenden Flüssigkeit.

Es scheint daraus hervorzugehen, dafs eine Mischung von Wasser, Butylalkohol und Amylalkohol bei der Destillation Producte giebt, welche immer ärmer an Butylalkohol und immer reicher an Amylalkohol werden, und dafs die Trennung dieser beiden Körper nur eine fortschreitende ist, wie wenn

man die Mischung derselben in Abwesenheit des Wassers behandelt.

In der Erwartung, dafs es ihnen später möglich sein werde, allgemeinere Schlüsse zu ziehen, stellen die Verfasser folgende Sätze auf :

1) *Wenn man ein binäres Gemenge von Wasser und Amylalkohol oder von Wasser und Butylalkohol der Destillation unterwirft, so bleibt die Siedetemperatur der Mischung constant, bis nur noch eine der beiden Flüssigkeiten im Destillirgefäfs zurückbleibt.*

2) *Diese Siedetemperatur des Gemenges liegt immer unterhalb derjenigen der flüchtigsten Flüssigkeit, und zwar in dem gegenwärtigen Fall unter 100°.*

3) *Für jede der Mischungen besteht ein constantes Verhältnifs zwischen den Mengen von Wasser und Alkohol, welche überdestilliren; aber dieses Verhältnifs wechselt von einer Mischung zur andern* (es ist 2 zu 3 für die Mischung von Wasser und Amylalkohol und 1 zu 5 für die Mischung von Wasser und Butylalkohol).

4) Wenn man ein ternäres Gemenge von Wasser, Amylalkohol und Butylalkohol der Destillation unterwirft, so ist der Siedepunkt nicht mehr constant, er variirt mit dem gegenseitigen Verhältnifs der beiden Alkohole; aber er bleibt immer unter dem der flüchtigsten Flüssigkeit und zwischen den Siedepunkten der beiden binären Gemenge.

Das Verhältnifs, welches zwischen der Menge des übergehenden Wassers und der Menge des begleitenden Alkoholgemisches besteht, ist nicht mehr constant; dieses Verhältnifs wächst mit der Siedetemperatur des Gemenges, obgleich es zwischen den Grenzen derjenigen Verhältnifszahlen eingeschlossen bleibt, welche den beiden untersuchten binären Mischungen entsprechen, nämlich zwischen $^1/_5$ und $^2/_3$.

Die Verfasser setzen diese Versuche fort.

Notiz über das Tyrosin;

von *L. Barth.*

In dem soeben erschienenen Hefte der Annalen **163**, 121 finde ich in einer Arbeit von Beilstein und Kuhlberg auch eine Andeutung über eine mögliche Synthese des Tyrosins. In meiner letzten Untersuchung über diesen Körper habe ich, gestützt auf die darin niedergelegten Resultate, das Tyrosin als eine der Parareihe angehörende Oxyphenylamidopropionsäure angesprochen und mir auf Grundlage dieser Ansicht weitere Versuche zur Synthese desselben vorbehalten.

Von derselben Folgerung ausgehend, wie Beilstein und Kuhlberg, habe ich mit Benutzung der Arbeit von Glaser zunächst die Paracumarsäure (Paraoxyzimmtsäure) als Ausgangspunkt für meine Versuche gewählt.

Die Reaction verläuft jedoch hier nicht so glatt, wie in dem Glaser'schen Falle. Schon die Darstellung der Oxyphenylchlormilchsäure ist mit vielen Schwierigkeiten und grofsen Verlusten verbunden und endlich scheint namentlich die Auswechselung des Chlors in der daraus zu erhaltenden Oxyphenylchlorpropionsäure gegen den Ammoniakrest nicht leicht zu gelingen.

Ich habe die Zwischenproducte noch keiner genaueren Untersuchung, namentlich auch keiner Analyse unterziehen können, aber als Endproduct erhielt ich noch mit Nebenproducten verunreinigte Krystalle, welche nach ihren qualitativen Reactionen sehr wohl Tyrosin sein konnten und die namentlich die Piria'sche Tyrosinreaction in deutlichster Weise zeigten.

Ich bin nun weit entfernt davon zu glauben, dafs man aus diesen Versuchen auf eine Synthese des Tyrosins schliefsen dürfe, möglicher Weise derivirt dasselbe gar nicht von der Paracumarsäure, wie ich schon in der früher citirten Abhandlung hervorgehoben habe.

Es sind eben nur vorläufige Versuche gewesen, die ich bis jetzt nicht vervollständigen konnte, gehindert durch andere Arbeiten, durch Berufsgeschäfte und namentlich durch die Schwierigkeit der Beschaffung gröfserer Mengen von Paracumarsäure *). Zu ihrer Veröffentlichung nöthigt mich in diesem Augenblicke nur die oben angeführte Bemerkung von Beilstein und Kuhlberg.

---

*) Dem äufseren Ansehen nach sehr schöne Aloë lieferte nämlich häufig nur geringe Quantitäten dieser Säure.

Ausgegeben am 28. Juni 1872.

Normaldruck liegt. Sein spec. Gewicht bei 0° wurde zu 0,826 gefunden. Er dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach links.

Der Amylalkohol wurde wie die vorhergehenden Alkohole in verschiedenen Zuständen untersucht, nämlich 1) durch fractionirte Destillation aus Runkelrübenfuselöl abgeschieden (I), 2) als unangegriffener Rückstand von der Oxydation des Amylalkohols mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure (II), 3) aus valeriansaurem Amyl, welches durch genannte Oxydation dargestellt war, regenerirt (III). In allen drei Fällen wurden zur Reinigung aufser der fractionirten Destillation nur wasserentziehende Mittel angewandt.

Der Siedepunkt unter Normaldruck wurde gefunden für

I	II	III
130 bis 130,2°	130 bis 130,5°	130 bis 130,4°.

Das spec. Gewicht beträgt bei verschiedenen Temperaturen :

Beobachtete Temperaturen	I	II	III
0°	0,8253	0,8253	0,8261
51,1°	0,7874	—	0,7894
53,6°	—	0,7852	—
99,9°	0,7456	0,7452	—
100,3°	—	—	0,7454
119,7°	—	0,7256	—
121,6°	—	—	0,7248
123°	0,7214		

Daraus berechnen sich durch Interpolation folgende Zahlenreihen :

Temperaturen	I	II	III
0°	0,8253	0,8253	0,8261
25°	0,8074	0,8073	0,8084
50°	0,7884	0,7883	0,7894
75°	0,7674	0,7673	0,7685
100°	0,7454	0,7452	0,7464
125°	0,7195	0,7194	0,7204

eine starke Blausäure- und nur eine schwache Ammoniakentwickelung bemerkbar. Als jedoch in einer Reihe von Versuchen das Mengenverhältnifs der reagirenden Substanzen abgeändert und statt der freien Styphninsäure das neutrale Kalisalz (das saure Salz verhält sich hierbei wie die freie Säure) angewendet wurde, war ein wesentlicher Unterschied in dem Erfolge schon darin bemerkbar, dafs sich aus der noch siedend heifsen dunkelbraun gewordenen Flüssigkeit ein schwer löslicher, pulveriger, fast schwarz aussehender, krystallinisch flimmernder Körper ausschied, der, wenn er abfiltrirt und ausgewaschen wurde, allmälig die Waschwasser grün färbte, und endlich mit rein smaragdgrüner Farbe in heifsem Wasser löslich war.

Ich blieb zuletzt bei folgendem Verfahren stehen, welches diesen Körper, das Hauptproduct der Umsetzung der Styphninsäure, schnell und in gröfster Menge liefert.

100 Grm. neutrales styphninsaures Kali werden in der Hitze in einem Liter Wasser gelöst, und in die in einem geräumigen Kolben befindliche, auf 70 bis 80° verkühlte Flüssigkeit die 40 bis 50° warme Lösung von 20 Grm. Cyankalium in 100 CC. Wasser nach und nach eingetragen. Alsbald wird die Flüssigkeit dunkelbraungelb und trübe, bald darauf aber verwandelt sich die Trübung in eine pulverige Ausscheidung der neuen Verbindung, die, wenn man nunmehr höher erhitzt, sich an den Kolbenwänden zum Theil hinaufzieht, von dem im oberen Theil condensirten Wasser gelöst wird und so grüne Flüssigkeitsstreifen bildet, die in den Kolben zurückfliefsen. Der Kolbeninhalt geräth in's Stofsen und man nimmt einen starken Ammoniakgeruch war. Man bemerkt auch, dafs mit fortgesetzter Erhitzung die Ausscheidung, die früher nur feinpulverig, fast schlammig war, dichter wird, und unter dem Mikroscop feine nadelförmige krystallinische Formen zeigt. Nach 10 bis 15 Minuten ist die Umsetzung zu Ende. Es wird

nun das Ganze schnell auf ein Leinwandfilter gebracht, und das Product so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Abfliefsende eine rein grüne Farbe zu zeigen beginnt. Hierauf prefst man am Besten den Körper in einer Schraubenpresse ab. Man besitzt nun in dem schwarzbraunen, beim Reiben Metallglanz annehmenden Körper die Kaliverbindung einer eigenthümlichen Substanz, welche sich daraus in krystallinischer Form gewinnen läfst. Von dieser Kaliverbindung selbst aber mufs noch Folgendes bemerkt werden.

Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, löst sich aber in siedendem vollkommen mit der reinen grünen Farbe der mangansauren Alkalien. Es gelingt jedoch nicht, dieses Salz umzukrystallisiren. Ueberläfst man die siedend filtrirte Lösung sich selbst, so wird sie beim Auskühlen gallertartig und nimmt an den Rändern eine rothbraune Farbe an. Aus dieser gallertartigen Form seiner Ausscheidung geht der Körper selbst nach tagelangem Stehen nicht in die krystallinische über, und so fein vertheilt ist er in der Flüssigkeit, dafs er von dieser nicht durch Filtration getrennt werden kann. Endlich trocknen solche Lösungen mit rothbrauner Farbe ein, und es zeigt sich nur durch die grüne Farbe, mit der sich die eingetrocknete amorphe Masse wieder löst, dafs sie nicht auch zersetzt war. Versetzt man hingegen die grüne Lösung mit einer Potaschelösung, so fällt die Verbindung wieder in der früheren Form heraus. In Weingeist ist sie ganz unlöslich, und auch dieser kann benutzt werden, um sie aus ihrer wässerigen Lösung wieder auszufällen. Im trockenen Zustande erhitzt verpufft das Salz ziemlich heftig. Die Analysen dieses Salzes von verschiedener Bereitung, die ich weiter unten mittheile, zeigten nun zunächst durch ihre Differenzen, dafs es kaum möglich ist, auf diesem Wege die Verbindung rein darzustellen; sie zeigten aber auch überdiefs, dafs sie nicht der Anfangs ver-

mutheten Oxyisopurpursäure *) zugehören konnten, und in der That ergab sich auch bald, dafs diejenige Verbindung, deren Kalisalz hier vorlag, isolirbar sei, während die Abscheidung der übrigen Isopurpursäuren aus ihren Salzen bisher unmöglich war.

Versetzt man nämlich die noch warme concentrirte Lösung des Kalisalzes mit einem Ueberschufs verdünnter Schwefelsäure, so verändert sich die Farbe in's Violettrothe, und bald darauf überzieht sich die Oberfläche der Flüssigkeit mit einem broncefarbig schillernden Häutchen, während in ihr selbst feine Nädelchen entstehen und zu Boden sinken, die, giefst man die erkaltete Flüssigkeit davon ab, als ein broncéartig glänzender Krystallschlamm zurückbleiben, den man mit kaltem angesäuertem Wasser etwas nachwäscht. Zur weiteren Reinigung werden die zwischen Leinwand abgeprefsten Krystalle in siedendem Wasser wieder gelöst, die nunmehr prachtvoll blaue Lösung filtrirt und mit concentrirter Salzsäure versetzt. Auf diesen Zusatz fällt die Verbindung, die aus Wasser nicht umkrystallisirt werden kann, wieder krystallinisch heraus. Man filtrirt neuerdings am Besten wieder auf feiner Leinwand ab, wäscht etwas nach, prefst zuletzt ab, oder streicht zur Entfernung der Flüssigkeit den Krystallbrei auf feine Thonplatten. Endlich trocknet man unter der Luftpumpe über Kalk. Ich will diese Verbindung, deren Structurverhältnisse ich noch nicht als so feststehend betrachten darf, dafs von diesen ihr systematischer Name abgeleitet werden könnte, vorläufig nach ihrer Abstammung und ihrem Aussehen, welches an das des sublimirten Indigo erinnert, als *Resorcin-Indophan* bezeichnen. Das Resorcin-Indophan ist schon in kaltem Wasser leicht mit reinster blauvioletter Farbe löslich. Es ist unlöslich in Alkohol

*) Ueber die schematische Bildungsweise der Isopurpursäure vergleiche die Untersuchung von Sommaruga über die Naphtylpurpursäure; diese Annalen **157**, 327.

und Aether, wird aber von concentrirter heifser Essigsäure nicht unbeträchtlich aufgenommen. Auch in kalter concentrirter Schwefelsäure ist es ohne Zersetzung löslich und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder heraus. Die kleinen metallglänzenden Nadeln zeigen unter dem Mikroscop sehr reine Formen. Die Krystalle sind wasserfrei und nehmen beim Reiben Kupferglanz an. Auf Platinblech brennen sie mit einer schwachen Verpuffung ab. Ich habe nach mehreren Bereitungen folgende Zahlen bei der Analyse erhalten :

I. 0,305 Grm. bei 110° C. getrockneter Substanz gaben 0,458 Kohlensäure und 0,056 Wasser.

II. 0,307 Grm. derselben Substanz gaben 0,46 Kohlensäure und 0,05 Wasser.

III. 0,3 Grm. bei 110° C. getrockneter Substanz einer anderen Darstellung gaben 0,447 Kohlensäure und 0,052 Wasser.

IV. 0,308 Grm. bei 110° C. getrockneter Substanz gaben 57 CC. Stickstoff bei 15° C. und 749 MM.

V. 0,297 Grm. bei 110° C. getrockneter Substanz einer anderen Darstellung gaben 54,7 CC. Stickstoff bei 16° C. und 754,4 MM.

In 100 Theilen :

		Gefunden				
	$C_9H_4N_4O_6$	I.	II.	III.	IV.	V.
C	40,9	40,95	40,86	40,63	—	—
H	1,51	2,03	1,81	1,92	—	—
N	21,21	—	—	—	21,41	21,36

Die Formel $C_9H_4N_4O_6$, die sich als die nächste aus den gefundenen Gehalten rechnen läfst, findet ihre Bestätigung auch in einigen Salzen, die ich dargestellt habe.

Kalisalz. — Ich habe schon erwähnt, dafs diese Verbindung nach der vorhin beschriebenen Darstellungsweise noch nicht rein ist *).

*) Ich fand für die bei 110° C. getrocknete Substanz :

C	27,87	29,06
H	0,97	0,94
K	21,82	22,21
N	—	15,38

Die folgenden Zahlen beziehen sich auf ein Salz, welches aus einer Lösung von reinem Resorcin-Indophan durch Fällung mit einer Lösung von kohlensaurem Kali dargestellt war. Der Niederschlag ist dunkel-flockig amorph. Von der Flüssigkeit durch Filtration getrennt darf er nur mit Wasser gewaschen werden, welches eine Spur Alkali enthält, da er sich in reinem Wasser mit grüner Farbe wieder auflöst. Zuletzt wurde er zwischen Leinwand und Papier trocken geprefst. Er bildet nunmehr eine dunkle Masse mit grünem Metallglanz, die zu harten Stücken austrocknet. Er schliefst selbst bei 130° noch etwas Wasser ein; allein dieser Wassergehalt ist den Analysen zufolge ein constanter, und entweicht erst bei einer Temperatur, bei welcher sich das Salz explosiv zersetzt.

Es wurden folgende Werthe erhalten :

I. 0,287 Grm. bei 130° C. getrockneter Substanz gaben 0,314 Kohlensäure und 0,033 Wasser.

II. 0,307 Grm. bei 130° C. getrockneter Substanz gaben 0,336 Kohlensäure und 0,031 Wasser.

III. 0,295 Grm. bei 130° C. getrockneter Substanz gaben 38,7 CC. Stickstoff bei 16° C. und 754,1 MM.

IV. 0,306 Grm. bei 130° C. getrockneter Substanz einer anderen Darstellung gaben 42 CC. Stickstoff bei 15° C. und 761 MM.

V. 0,301 Grm. bei 130° C. getrockneter Substanz gaben 0,134 schwefelsaures Kali.

In 100 Theilen :

		Gefunden				
$C_9H_2K_2N_4O_6 + H_2O$		I.	II.	III.	IV.	V.
C	30,15	29,88	29,85	—	—	—
H	1,11	1,27	1,12	—	—	—
K	21,83	—	—	—	—	21,99
N	15,63	—	—	15,2	15,62	—

Natronsalz. — Es wurde so dargestellt, wie das vorige, und zeigt auch dessen äufsere Eigenschaften und Verhalten.

Es wurden durch die Analyse folgende Werthe erhalten :

I. 0,2995 Grm. bei 130° C. getrockneter Substanz gaben 0,365 Kohlensäure und 0,029 Wasser.

II. 0,3085 Grm. derselben Substanz gaben 0,1325 schwefelsaures Natron.

In 100 Theilen :

$C_6H_2Na_2N_4O_6 + H_2O$		gefunden I.	gefunden II.
C	33,12	33,23	—
H	1,22	1,07	—
Na	14,11	—	13,91

Barytsalz. — Es entsteht in der Form eines dunklen Niederschlages aus einer Lösung des Natronsalzes mit Chlorbaryum und gleicht nach dem Trocknen den vorigen Salzen.

Die Analysen ergaben :

I. 0,301 Grm. bei 130° C. getrockneter Substanz gaben 0,283 Kohlensäure und 0,024 Wasser.

II. 0,342 Grm. derselben Substanz gaben 0,19 schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen :

$C_6H_2BaN_4O_6 + H_2O$		Gefunden I.	Gefunden II.
C	25,89	25,64	—
H	0,95	0,88	—
Ba	32,85	—	32,63

Das Resorcin-Indophan giebt nur wenige charakteristische Zersetzungsproducte. Aus der Behandlung mit Salpetersäure geht nur ein gelber Syrup hervor, in welchem sich nach einiger Zeit Krystalle von Oxalsäure bilden. Chlorwasser entfärbt die blaue Lösung des Resorcin-Indophans. Aether nimmt aus der erhaltenen lichtweingelben Flüssigkeit ein nach dem Verdunsten desselben harzig hinterbleibendes Product auf, welches den stechenden Geruch des Chlorpikrins zeigt. Schmelzendes Kali zerstört die Verbindung, wie es scheint, vollständig.

Mit Natriumamalgam erwärmt bildet sich sofort die unlösliche Natriumverbindung, auf welche der Wasserstoff nicht

einwirkt. Auch die Behandlung mit Zinn und Salzsäure führt nur zu einer schwer zu reinigenden Zinnverbindung der wie es scheint gröfstentheils unveränderten Substanz. Chloracetyl ist ohne Wirkung auf Resorcin-Indophan.

Für die nähere Formulirung des Resorcin-Indophans mafsgebend ist der Umstand, dafs es mit Natronkalk erhitzt nur drei Viertel seines Stickstoffgehalts als Ammoniak abgiebt, es kann also nur ein Atom Stickstoff in der Form von NO_2 enthalten.

0,641 Grm. der bei 110° C. getrockneten Substanz mit Natronkalk geglüht und das Ammoniak als Ammoniumplatinchlorid gefällt gaben 0,716 Platin, entsprechend 16,43 pC. Stickstoff. Die berechnete Menge ist 15,9 pC.

Durch den Namen Resorcin-Indophan sollte ebensowohl an die äufseren Eigenschaften der Verbindung, als an ihre mögliche Constitution erinnert werden.

v. Sommaruga beschrieb vor Kurzem ein Naphtyl-Indophan, welches als Umwandlungsproduct der Naphtylpurpursäure zu betrachten ist:

$$\underbrace{2\,C_{11}H_7N_3O_4}_{\text{Naphtylpurpursäure.}} - 2\,H_2O - 2\,NO = \underbrace{C_{22}H_{10}N_4O_4}_{\text{Naphtyl-Indophan.}}$$

und mit Rücksicht auf die von Emmerling und Engler gegebene Structurformel des Indigs könnte man dann haben:

$$\underbrace{\begin{array}{lll} C_6H_4 & -\,CO & -\,CH \\ & -\,N & \quad| \\ & \;\;\| & \quad| \\ C_6H_4 & -\,N & \quad| \\ & -\,CO & -\,CH \end{array}}_{\text{Indigo.}} \qquad \underbrace{\begin{array}{ll} C_{10}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ OH \end{matrix}\right\} & \begin{matrix} -\,CO\,.\,NH \\ -\,N \end{matrix} \\ & \quad\;\| \\ C_{10}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ OH \end{matrix}\right\} & \begin{matrix} -\,N \\ -\,CO\,.\,NH \end{matrix} \end{array}}_{\text{Naphtyl-Indophan.}}$$

Da es nun schwer einzusehen wäre, dafs bei der nahen Beziehung der Pikrinsäure und der Oxypikrinsäure (Styphninsäure) die letztere die zur Bildung einer Purpursäure nöthigen Bedingungen gar nicht sollte bieten können; so ist es, wenn eine solche nichts destoweniger nicht gefunden wird, wohl das nächste, anzunehmen, dafs ihrer Bildung auch sofort eine

Umsetzung folgt, und da die Umsetzungsfähigkeit der Isopurpursäure des Naphtyls in einen äufserlich sehr ähnlichen indigartig blauen Körper eine Thatsache ist, so mufs man, scheint es, zunächst versuchen, auf Grund dieser die Constitution des blauen Zersetzungsproducts zu erklären.

In diesem Sinne sei angenommen, die Formel $C_9H_4N_4O_6$ repräsentire eine Verbindung von nachstehender Structur :

```
OH . C = C . CN
     |   |
OH . C   C . CO . NH
     ||  ||       |
NO₂  C — C . CO . NH.
```

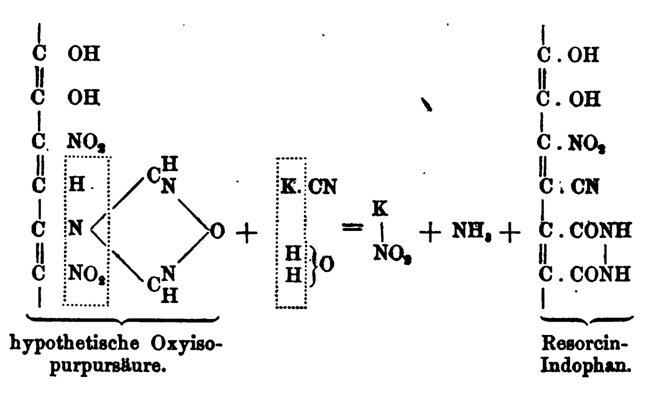
Es ist schon angeführt, dafs der Körper blofs ein Atom Stickstoff in der Nitroylform enthalten kann. Dann kann vielleicht über seine Entstehung aus einer supponirten Oxyisopurpursäure folgende Annahme gemacht werden.

Nach den in der Abhandlung von Sommaruga entwickelten Betrachtungen müfste die Formel einer Oxyisopurpursäure sein :

```
HO . C = CN      H
     |   |     C
HO . C   CN/   N\
               N  >O
     ||     \ C/
NO₂ . C — C.NO₂  H
```

(Von der 1 : 4 Stellung der Hydroxyle, die man für das Resorcin annimmt, ist hierbei abgesehen.)

Verglichen mit der vermutheten Formel des Resorcin-Indophans ist sie zur Hälfte gleich dieser, d. h. es ist in beiden Formeln $-\underset{OH}{C}=\underset{OH}{C}-\underset{NO_2}{C}=$ noch vorhanden. Denkt man sich nun die andere Hälfte der Oxyisopurpursäure in Wechselwirkung mit einer Cyankaliumlösung, so könnte folgende Umsetzung erfolgen :



Die in den punktirten Linien eingeschlossenen Elemente setzen sich um in salpetrigsaures Kali und Ammoniak; das dadurch vom Cyankalium disponibel gewordene Cyan nimmt die Stelle des H in der früheren CH-Gruppe ein, und die die Purpursäuren charakterisirende Seitenkette $N\left\langle\begin{matrix} CH \\ N \\ N \\ CH \end{matrix}\right\rangle O$, von der ein N als Ammoniak ausgetreten ist, ordnet sich mit dem Sauerstoff des Wassers um so leichter zu zwei $-CO-NH$ | um, als die Imidgruppe NH schon zweimal vorhanden ist.

Die Annahme der Bildung von salpetrigsaurem Kali bei der Darstellung des Resorcin-Indophans ist nicht willkürlich. Die von dem Kalisalz getrennten braunen Laugen sind daran so reich, dafs sie mit Schwefelsäure erwärmt sofort rothe Dämpfe entwickeln.

Dafs sich in einer Schmelze von Resorcin-Indophan mit Kalihydrat leicht reichlich Cyan in der Form von Berlinerblau nachweisen läfst, ist weniger beweisend, da auch der Stickstoff der Nitroverbindungen unter diesen Umständen theilweise in der Form von Cyan auftreten kann.

Die Parallele des blauen Products aus dem Trinitroresorcin und dem aus Trinitronaphtol ist natürlich nur eine un-

gefähre, denn das eine enthält eine NO_2-Gruppe, die dem anderen ganz fehlt.

Ueberhaupt mag die ganze hier gegebene Auffassung in der Folge, und wenn man eine gröfsere Zahl ähnlicher Verbindungen kennen wird, leicht einer besseren Platz machen und sie sei hier nur als diejenige angedeutet, die, wie es scheint, sich als die nächstliegende darbietet.

Die Untersuchung der Substanzen, die in der braunen Flüssigkeit enthalten sind, aus welcher sich das Resorcin-Indophan abgeschieden hatte, hat mich lange beschäftigt, und da diese Flüssigkeit beim Concentriren krümliche braune und undeutliche Krystallmassen absetzt, war ich Anfangs geneigt, sie für das rohe Kalisalz der Oxyisopurpursäure zu halten, zumal sie auch nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser immer wieder als braune, wenn auch etwas lichtere Krystallkrusten erhalten wurden. Allein ich habe mich schliefslich überzeugt, dafs sie doch nur ein sehr verunreinigtes Oxypikrinsäuresalz sind, welches die Säure nach dem Zersetzen mit Schwefelsäure an Aether abgiebt, so wie auch aus ihr durch Zersetzung mit Chlorbaryum krystallisirter oxypikrinsaurer Baryt gewonnen werden kann.

Ich gedenke jetzt noch zu versuchen, ob sich ein dem Resorcin-Indophan entsprechendes Product auch aus dem Trinitroorcin erhalten läfst.

Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

Ueber einige Vinylverbindungen;

von Dr. E. Baumann.

(Eingelaufen den 7. Juni 1872.)

Durch die Untersuchungen von Sawitsch wurde festgestellt, dafs Bromvinyl durch alkoholische Kalilösung und durch verschiedene Alkoholate beim Erhitzen in der Weise zerlegt wird, dafs sich Acetylen bildet und Bromwasserstoff abgespalten wird; dieses leichte Zerfallen der Vinylgruppe hat die bis jetzt angestellten Versuche, den Vinylalkohol selbst oder Verbindungen desselben darzustellen, entweder vollständig scheitern lassen, oder haben dieselben zu keinem entscheidenden Resultat geführt. Semenoff*) giebt zwar an, dafs er durch Einwirkung von oxalsaurem Silber auf Jodvinyl einen Oxalsäurevinyläther erhalten habe, ebenso will Miasnikoff**) durch Zersetzung von Bromvinyl mit essigsaurem Kali einen Essigsäurevinyläther dargestellt haben; allein beide scheinen von den Körpern, die sie für solche Verbindungen hielten, so geringe Mengen in Händen gehabt zu haben, dafs sie dieselben nicht genauer untersuchen, ja nicht einmal analysiren konnten. Auf der andern Seite existirt allerdings eine Klasse von Verbindungen, in welche die Vinylgruppe unzersetzt übergeführt werden kann, die von A. W. Hofmann dargestellten Trimethyl- und Triäthylvinylammoniumbromide.

Während die bis jetzt vorliegenden Untersuchungen ergeben haben, dafs vom Brom- oder Jodvinyl aus keine Hydroxylverbindung des Vinyls erhalten werden kann, und die Angaben über Verbindungen des Vinyls mit Säuren jedenfalls

*) Zeitschrift für Chemie 1864, 673.

**) Diese Annalen 115, 329.

noch der Bestätigung bedürfen, kann sich die Frage erheben, ob die oben erwähnte, von Sawitsch untersuchte Einwirkung von Alkoholat auf Bromvinyl unter modificirten Umständen nicht in anderer Weise verläuft. Da manche Reactionen bei verschiedenen Temperaturen verschieden verlaufen, lag die Möglichkeit nahe, dafs durch längere Einwirkung von Vinylverbindungen auf Natriummethylat bei niederer Temperatur vielleicht eine glatte oder theilweise Einführung des Vinyls in den Methylalkoholrest erzielt werden könnte; in diesem Falle wäre also als Product dieser Einwirkung zunächst ein Vinylmethyläther zu erwarten, der indessen bei der grofsen Unbeständigkeit des Vinylrestes sich möglicherweise in einen isomeren Körper, in nächster Linie den Allylalkohol, umwandeln konnte.

Ferner konnte es von Interesse sein, das Verhalten des Brom-(Chlor-) und Jodvinyls in dieser Beziehung zu vergleichen und zu untersuchen, ob und in welcher Weise die Jodverbindung wie in vielen andern Fällen sich unterscheidet von dem Verhalten der Chlor- oder Bromverbindung.

Diese Betrachtungen haben mich zu der nachstehenden Arbeit veranlafst; ich stellte mir zunächst die Aufgabe, das Verhalten der Vinylverbindungen in der oben erwähnten Richtung zu untersuchen, wurde aber während der Arbeit selbst auf interessante Isomerieen des Brom- und Chlorvinyls geführt, deren Entstehungsweise und Eigenschaften im zweiten Theile der Arbeit beschrieben sind.

1) *Einwirkung von Natriummethylat auf überschüssiges Jod- und Bromvinyl bei gewöhnlicher Temperatur.*

Zu dem Versuche, die Vinylgruppe in andere Verbindungen überzuführen, schien mir zunächst das Jodvinyl die geeignetste Verbindung zu sein. Nach Regnault wird dasselbe gewonnen durch Kochen von Aethylenjodür mit über-

schüssigem alkoholischem Kali; bei dem Versuche, dasselbe auf diese Weise darzustellen, erhielt ich indessen aus circa 20 Grm. Aethylenjodür nach Zusatz von Wasser zum Destillate nur wenige Tropfen einer schweren öligen Flüssigkeit. Aus einer Reihe von Versuchen, die ich in der Folge anstellte, um eine bessere Ausbeute zu erzielen, gewann ich eine kleine Quantität von circa 2 Grm. Jodvinyl; dieses wurde mit reinem Natriummethylat in einer trockenen Röhre zusammengebracht und mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach kurzer Zeit entstanden Krystalle von Jodnatrium in der Flüssigkeit, nach dem Oeffnen der Röhre entstand auf Zusatz von Wasser oder einigen Tropfen concentrirter Potaschenlösung keine Trübung in der Flüssigkeit; als dagegen eine Probe mit saurem chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure erwärmt wurde, entwickelte sich ein aufserordentlich scharfer, Augen und Nase reizender Geruch, der ganz an Acroleïn erinnerte. Wegen der geringen Menge der angewandten Substanzen konnten indessen die gebildeten Producte nicht weiter untersucht werden; ich beschlofs daher denselben Versuch mit Bromvinyl, das in beliebiger Menge gewonnen werden kann, zu wiederholen. Zu diesem Zwecke wurden zwei Röhren mit je 30 Grm. Bromvinyl und je 8 Grm. reinem Natriummethylat beschickt und zugeschmolzen, hierauf vier Wochen lang an einer vor der Sonne geschützten Stelle aufbewahrt. Schon nach wenigen Tagen zeigte sich ein krystallinischer Niederschlag in derselben, der sich allmälig vermehrte; als derselbe nicht mehr zuzunehmen schien, wurden die Röhren in eine Kältemischung gebracht und vorsichtig geöffnet; trotz der starken Abkühlung öffneten sich dieselben mit starkem Druck, das reichlich entströmende Gas wurde durch die bekannten Reactionen als Acetylen erkannt. Die fractionirte Destillation der Flüssigkeit ergab neben unzersetztem Bromvinyl eine reichliche Menge Methylalkohol, ganz

am Ende der Destillation stieg das Thermometer rasch von 68 bis 95°, die wenigen Tropfen, welche dabei übergingen, wurden getrennt aufgefangen; sie waren in Wasser und concentrirter Lösung von kohlensaurem Kali löslich, eine Probe davon mit saurem chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure behandelt gab einen aufserordentlich scharfen Geruch nach Acrolein, ganz ähnlich dem, welchen bei gleicher Behandlung das Product der Einwirkung von Natriummethylat und Jodvinyl zeigte; die niedriger siedenden Destillate gaben diese Reaction nicht, aber die aus 60 Grm. Bromvinyl erhaltene Menge von dieser höher siedenden Flüssigkeit war so gering, dafs dieselbe nicht weiter untersucht werden konnte.

Aus den beschriebenen Versuchen geht hervor, dafs durch längere Einwirkung von Natriummethylat auf Bromvinyl bei niedriger Temperatur im Wesentlichen dieselbe Zersetzung eintritt, wie bei höherer; dafs sich aber neben Acetylen, Bromnatrium und Methylalhohol eine geringe Menge eines anderen Körpers bildet, der Allylalkohol sein kann.

2) *Versuche über die Einwirkung von Cyankalium und Cyansilber auf Bromvinyl.*

Da die Versuche von Semenoff und Miasnikoff, Säuren mit Vinyl zu verbinden, ebenso wie die eben beschriebenen, einen gemischten Aether des Vinylalkohols darzustellen, zu keinem entscheidenden Resultate geführt hatten, hielt ich es noch für der Mühe werth, zu untersuchen, ob es nicht möglich wäre, im Bromvinyl das Brom durch Cyan zu substituiren unter Verhältnissen, unter denen die meisten Brom- oder Chlorsubstitutionsproducte in entsprechende Cyanverbindungen übergeführt werden können. Zu diesem Zwecke stellte ich zunächst reines Cyankalium dar durch Einleiten von Blausäuregas in concentrirte alkoholische Kalilösung; das gebildete Cyankalium wurde rasch abfiltrirt und abgeprefst, hierauf noch

feucht mit überschüssigem Bromvinyl in einer Röhre eingeschmolzen und 12 Stunden auf 140 bis 150° erhitzt. Beim Oeffnen zeigte sich kein Druck in der Röhre, der Inhalt wurde in ein gut abgekühltes Gefäfs abdestillirt, von dem aus entweichende Gase durch ammoniakalische Kupferoxydullösung geleitet wurden. Die Flüssigkeit ging vollständig zwischen 20 und 25° über, zugleich entwich eine geringe Menge Gas, das in der Kupferlösung einen schwachen rothen Niederschlag bewirkte, ohne Zweifel eine Spur Acetylen, das durch etwas zersetztes Cyankalium gebildet worden war; das Destillat war unverändertes Bromvinyl, der Rückstand war bräunlich, nicht deutlich krystallinisch und gab eine schwache Reaction auf Brom.

Da somit durch Cyankalium keine Einwirkung auf Bromvinyl stattfand, wurde der Versuch wiederholt mit trockenem und mit feuchtem Cyansilber; aber beide Versuche ergaben, dafs das Bromvinyl auch mit Cyansilber selbst bei längerem Erhitzen sich nicht umsetzte.

3) *Umwandlung des Brom- und Chlorvinyls in isomere Körper.*

Das Destillat von einem der zuletzt beschriebenen Versuche, welches aus feuchtem Bromvinyl bestand, begann, als es einige Tage an einem dem directen Sonnenlichte zuweilen ausgesetzten Orte aufbewahrt wurde, allmälig sich zu trüben und undurchsichtig zu werden, und nach wenigen Tagen war der ganze Inhalt der Röhre in einen festen Körper umgewandelt; als nun die Röhre geöffnet wurde, entwich etwas Bromvinylgas und in der Röhre blieb eine feste, weifse Masse, die nach gelindem Erwärmen im Wasserbade vollständig geruchlos war.

Die Analyse ergab, wie zu erwarten, dafs der Körper isomer mit Bromvinyl war.

Brombestimmung.

I. 0,358 Grm. Substanz gaben 0,6240 AgBr = 0,2655 Br = 74,2 pC. Br.

II. 0,3785 Grm. Substanz gaben 0,6625 AgBr = 0,282 Br = 74,48 pC. Br.

I.	II.	Berechnet
74,20	74,48	74,67.

Derselbe war somit nur durch eine moleculare Umwandlung aus dem Bromvinyl entstanden und scheint offenbar identisch zu sein mit der von A. W. Hofmann *) durch freiwillige Umsetzung des Bromvinyls erhaltenen Substanz. Hofmann sagt in der citirten Arbeit über diesen Körper, dafs es ihm nicht gelungen sei, die näheren Umstände zu ermitteln, in Folge deren diese Umwandlung vor sich gehe, indem er sich vergeblich bemüht habe, dieselbe willkürlich hervorzurufen. Die näheren Umstände, unter denen ich diesen Körper erhalten hatte, nämlich Gegenwart von Wasser und Einwirkung von directem Sonnenlicht, liefsen mich zunächst schliefsen, dafs einer dieser beiden Factoren oder die vereinte Einwirkung beider die Umwandlung hervorgerufen hatten, eine Voraussetzung, die durch die in der Folge angestellten Versuche bestätigt wurde. Hofmann hatte bei der Untersuchung des veränderten Bromvinyls Veranlassung gehabt zu glauben, dafs ein geringer Gehalt an Wasser die Umwandlung begünstige, er fand jedoch später, dafs diefs in der That nicht der Fall war; die nachstehenden Versuche führten mich in dieser Richtung zu demselben Resultate.

Zunächst wurden zwei Röhren mit über Chlorcalcium sorgfältig getrocknetem Bromvinyl beschickt und zugeschmolzen, desgleichen zwei andere, denen einige Tropfen Wasser zugesetzt wurden; je eine der Röhren mit getrocknetem und feuchtem Bromvinyl wurden dem directen Sonnenlichte aus-

*) Diese Annalen **115**, 271.

gesetzt, die beiden andern wurden ins Dunkele gebracht. Von den ersteren zeigte sich in der das feuchte Bromvinyl enthaltenden Röhre nach 2 Tagen eine Trübung, nachdem dieselbe im Ganzen 6 bis 7 Stunden den directen Sonnenstrahlen ausgesetzt gewesen war; kurze Zeit nachher begann auch die Flüssigkeit in der zweiten Röhre sich zu trüben und nach 6 Tagen war der Inhalt beider in den festen weifsen Körper übergeführt. Die beiden anderen Röhren hielten sich im Dunkeln während 6 Wochen vollständig unverändert; als sie nach dieser Zeit in das Sonnenlicht gebracht wurden, ging mit ihnen innerhalb 2 Tagen dieselbe Veränderung vor sich. Bei späteren vergleichenden Versuchen über den Einflufs des Wassers auf diese Umwandlung trat bald in den Röhren die feuchtes Bromvinyl, bald in denen die trockenes enthielten, die Veränderung kurze Zeit früher ein. Im Allgemeinen zeigte sich bei 12 verschiedenen Versuchen mit Bromvinyl, welches dem directen Sonnenlichte ausgesetzt wurde, der Anfang der Veränderung nie nach 2 bis 3 Tagen, bisweilen trat dieselbe schon nach $^3/_4$ bis 1 Stunde ein.

Es blieb nun weiter zu untersuchen, ob das zerstreute Licht diese Umsetzung ebenfalls hervorzurufen vermag; diese Frage wurde mir durch mehrere Fälle, in denen dieselbe nach 2 bis 3 Wochen eintrat, bejaht; indessen scheint die Wirkung des zerstreuten Lichtes nicht so constant zu sein, wie die des directen Sonnenlichtes, indem eine Röhre während 2 Monaten sich im zerstreuten Lichte ganz unverändert hielt.

Um ferner nachzuweisen, dafs die im Sonnenlichte einmal begonnene Veränderung des Bromvinyls sich im zerstreuten Tageslichte weiter fortsetzt und dafs kurze Zeit der Einwirkung des Sonnenlichts genügt, um nach einiger Zeit die Veränderung hervorzurufen, wurde eine Röhre mit Bromvinyl dem Sonnenlichte ausgesetzt, bis eine Trübung entstand und dann aus dem Lichte entfernt: die Umwandlung des Brom-

vinyls ging auch in diesem Falle vor sich, indessen nicht so schnell als in einer anderen Röhre, welche während der ganzen Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt war; eine zweite Röhre wurde 15 Minuten lang dem Sonnenlichte ausgesetzt und dann in zerstreutes Licht gebracht, nach 3 Tagen trat auch in dieser die Veränderung ein.

Es ist somit festgestellt, dafs der dem Bromvinyl isomere Körper durch Einwirkung von directem Sonnenlichte willkürlich erhalten werden kann und dafs diese Veränderung im zerstreuten Lichte nicht constant eintritt.

Da das Bromvinyl bei nicht sorgfältiger Reinigung leicht Spuren von Alkohol enthalten konnte, wurde auch untersucht, welchen Einflufs die Gegenwart von diesem Körper auf die Umwandlung des Bromvinyls haben kann. Zu diesem Zweck wurden drei Röhren mit sorgfältig gereinigtem Bromvinyl beschickt, der ersten wurde kein Zusatz gegeben, der zweiten wurden einige Tropfen Alkohol zugesetzt und der dritten circa 10 bis 15 pC.; alle drei wurden um die Mittagszeit in die Sonne gebracht, nach einer Stunde begann die erste und beinahe gleichzeitig die zweite sich zu trüben, in der dritten trat der Anfang der Veränderung erst nach zwei Tagen ein. Es ist also die Gegenwart von Alkohol der Umwandlung des Bromvinyls weder günstig, noch wirkt sie derselben entgegen, wenn er nicht in zu grofser Menge zugegen ist.

Das Umwandlungsproduct des Bromvinyls stellt eine weifse, zuweilen schwach gelbliche, bald vollständig porcellanartig undurchsichtige, bald theilweise durchsichtige glasartige Masse dar, letzteres Aussehen hat dasselbe namentlich, wenn die Umsetzung bei vollständiger Ruhe vor sich ging; der Körper zeigt keine Spur von Krystallisation, ist etwas elastisch und läfst sich deshalb schwierig pulverisiren; beim Reiben mit Seide wird er electrisch.

Bei der Umwandlung des Bromvinyls in den festen Körper findet eine starke Contraction statt, wie aus den Zahlen der specifischen Gewichte hervorgeht. Regnault fand für flüssiges Bromvinyl des specifische Gewicht zu 1,52, das veränderte Bromvinyl dagegen hat ein specifisches Gewicht von 2,075. Die Bestimmung desselben wurde im Piknometer in destillirtem Wasser ausgeführt. Da der Körper von Wasser nur schwierig befeuchtet wird, war wiederholtes Auspumpen unter der Luftpumpe erforderlich, bis alle demselben anhängende Luftblasen entfernt waren.

Derselbe ist in Wasser, Alkohol und Aether vollständig unlöslich, nur von kochendem Chloroform oder Benzol wird eine geringe Menge davon aufgenommen. Durch Erhitzen oder auf andere Weise kann er nicht mehr in die ursprüngliche Verbindung übergeführt werden. Beim Erhitzen auf 100° verändert er zunächst seine Farbe und bekommt ein grauviolettes Aussehen, ohne an Gewicht zu verlieren. Bei 125 bis 130° beginnt er sich zu zersetzen, bei stärkerem Erhitzen quillt er auf und liefert neben stark sauren Dämpfen, die mit rufsender Flamme brennen, eine geringe Menge von einem öligen Destillate. Merkwürdig ist seine grofse Resistenz gegen alkoholisches Kali, selbst bei längerem Kochen mit einer ganz concentrirten Lösung wird durchaus kein Brom abgespalten; erst bei 12 stündigem Erhitzen damit auf 140 bis 150° wird er vollständig zerlegt. Dieselbe Zersetzung findet statt, wenn er mit Wasser 15 Stunden lang auf 180 bis 200° erhitzt wird; nach dem Oeffnen der Röhren, was ohne Druck geschieht, enthält die wässerige Flüssigkeit alles Brom als Bromwasserstoff, beim Verdunsten derselben bleibt eine sehr geringe Menge einer in Nadeln krystallisirenden bromhaltigen Verbindung zurück. Der feste Rückstand ist von schwarzbrauner Farbe, die sich an der Luft in rothbraun verändert; in Lösungsmitteln ist derselbe vollständig unlöslich.

Wasserstoffsäuren zeigen auf das umgewandelte Bromvinyl gar keine Einwirkung, ebenso Schwefelsäure und rauchende Salpetersäure in der Kälte; von ersterer wird es beim Erwärmen unter Verkohlung zerstört, von letzterer auch in der Siedehitze nur wenig angegriffen. Freies überschüssiges Brom löst dasselbe auf und scheint eine lockere Verbindung damit einzugehen, welche auf Zusatz von Wasser, Alkohol oder Alkalien wieder in Brom und den ursprünglichen Körper zerlegt wird.

Aehnliche Umsetzungen wie die eben beschriebene des Bromvinyls sind schon vor längerer Zeit von Regnault *) bei zweifach-gechlortem Aethylen und von Sawitsch **) bei zweifach-gebromtem Aethylen beobachtet worden.

Ueber ein analoges Verhalten des Chlor- und Jodvinyls dagegen habe ich in der mir zu Gebote stehenden Literatur keine Angaben gefunden, und unternahm deshalb, zu untersuchen, ob auch diese beiden Verbindungen ähnliche Umsetzungen zu erleiden fähig sind oder nicht und unter welchen Umständen dieselben eintreten.

Um zunächst auch beim Chlorvinyl zu untersuchen, ob das Sonnenlicht oder Gegenwart einer geringen Menge Wasser eine der Umwandlung des Bromvinyls ähnliche Veränderung hervorrufen, beziehungsweise begünstigen würde, wurden drei Röhren mit trockenem Chlorvinyl beschickt, zu einer derselben wurden einige Tropfen Wasser zugesetzt; diese und eine Röhre mit trockenem Chlorvinyl wurden dem directen Sonnenlichte ausgesetzt und die dritte in's Dunkele gebracht. In den beiden ersten entstand nach 6 bis 7 Stunden fast gleichzeitig eine Trübung, die sich beim Schütteln als weifser mol-

---

*) Ann. chim. phys. [2] 69, 151.

**) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1860, 431.

kiger Niederschlag absetzte, und nach Verlauf von 8 Tagen war der Inhalt beider Röhren in eine blendend weifse, vollständig undurchsichtige feste Masse umgewandelt. Die dritte Röhre zeigte auch nach vier Wochen gar keine Veränderung, als dieselbe nachher etwa drei Wochen im zerstreuten Lichte aufbewahrt wurde, ging mit ihr dieselbe Veränderung vor sich, wie mit den beiden ersten, nur langsamer als bei diesen.

Offenbar geschieht also auch diese Umwandlung des Chlorvinyls unter dem Einflusse des Sonnenlichtes.

Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich kaum ein Druck in denselben und es entwich etwas Chlorvinylgas, Der feste Körper ist eine aufserordentlich zähe, zusammenhängende, nicht krystallinische Masse von blendend weifser Farbe und vollständig geruchlos.

Zwei Chlorbestimmungen ergaben folgende Werthe :

I. 0,424 Grm. Substanz gaben 0,971 AgCl = 0,2402 Cl = 56,65 pC. Cl.

II. 0,352 Grm. Substanz gaben 0,8045 AgCl = 0,199 Cl = 56,53 pC. Cl.

I.	II.	Berechnet
56,65	56,53	56,80.

Das umgewandelte Chlorvinyl besitzt fast in allen Beziehungen die von dem veränderten Bromvinyl beschriebenen Eigenschaften; es wird von Lösungsmitteln und Säuren ebensowenig angegriffen, wie jenes. Von flüssigem Brom wird es dagegen nicht gelöst. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali und mit Wasser wird es zerlegt wie die Bromverbindung, nur noch schwieriger als diese. Beim Reiben mit Seide wird es noch stärker electrisch als die Bromverbindung, ebenso ist es elastischer als diese und kann nur mittelst der Scheere zerkleinert werden. Das specifische Gewicht desselben beträgt 1,406; es wurde im Piknometer unter Alkohol bestimmt, da der Körper von Wasser fast gar nicht benetzt wird. Es läfst sich ohne Zersetzung auf 130° erhitzen, bei höherer Tem-

peratur schmilzt es zu einer schwarzbraunen Masse und liefert neben reichlichen Mengen saurer Dämpfe ein braunes Destillationsproduct, das sich in Alkohol mit blauer Fluorescenz löst.

Es war wahrscheinlich, dafs auch auf die Umwandlung des oben erwähnten zweifach-gechlorten und zweifach-gebromten Aethylens das Licht von Einflufs sei; um diese Vermuthung zu bestätigen, wurde eine Portion Chlorvinyl in einer Kältemischung mit Chlor gesättigt und das so erhaltene Monochloräthylenchlorür mit alkoholischer Kalilauge behandelt; aus dem Destillate wurde das zweifach-gechlorte Aethylen durch Wasser gefällt, sodann getrocknet und rectificirt, es ging vollständig bei 36° über. Das so erhaltene Product wurde in zwei Theile getheilt, von denen der eine dem Sonnenlichte ausgesetzt, während der andere im Dunkeln aufbewahrt wurde; der erstere war nach 2 Tagen in einen festen weifsen Körper umgewandelt, während der andere unverändert blieb. Vermuthlich ist auch die von Sawitsch beobachtete Umwandlung des zweifach-gebromten Aethylens durch dieselben Ursachen bedingt.

Bei der Untersuchung über das Verhalten des Jodvinyls in dieser Richtung traten zunächst wieder die am Eingange erwähnten Schwierigkeiten der Darstellung dieses Körpers entgegen; daher war ich in erster Linie bemüht, durch eine Reihe von Versuchen eine Methode zu finden, um das Jodvinyl in reichlicherer Menge erhalten zu können.

Wird Aethylenjodür mit alkoholischem Kali zusammengebracht, so tritt, wenn die Kalilösung nicht sehr verdünnt ist, alsbald eine reichliche Gasentwickelung unter Erwärmung ein, das Aethylenjodür zerfällt fast vollständig in Jod und Aethylengas, und nur ein kleiner Theil zersetzt sich in Jodvinyl und Jodwasserstoff; nach dem Abdestilliren findet sich

in der Flüssigkeit, wie Semenoff*) zuerst beobachtete, Jodoform. Als nach der von Regnault und Kopp angegebenen Methode, nämlich Kochen des Aethylenjodürs mit concentrirtem alkoholischem Kali, verfahren wurde, wurden bei wiederholten Versuchen mit je circa 25 Grm. Aethylenjodür im Destillate durch Zusatz von Wasser immer nur wenige Tropfen einer schweren öligen Flüssigkeit abgeschieden; auch wenn die Kalilösung unter Vermeidung von jedem Ueberschufs zur Einwirkung kam, wurde kein besseres Resultat erzielt. In der Folge fand ich, dafs wenn man durch Anwendung einer verdünnteren Kalilösung, welche man Anfangs erst bei gewöhnlicher Temperatur einwirken läfst, die stürmische Reaction vermeidet, eine etwas bessere Ausbeute an Jodvinyl erzielt wird. Die reichlichste Ausbeute davon erhielt ich nach folgendem Verfahren:

30 Grm. Aethylenjodür wurden mit einer Lösung von 20 Grm. Kalihydrat in 400 Grm. Alkohol übergossen und in einem verschlossenen Kolben unter öfterem Umschütteln mehrere Tage im Dunkeln stehen gelassen; allmälig verschwanden die Krystalle des Aethylenjodürs, während sich reichlich Jodkaliumkrystalle absetzten. Nach drei Tagen wurde im Wasserbade abdestillirt und aus dem Destillat durch Zusatz von Wasser eine Quantität von circa 3 Grm. einer schweren farblosen Flüssigkeit abgeschieden. Diese von mehreren Darstellungen gesammelt, wurde mit Chlorcalcium getrocknet und abdestillirt. Der gröfste Theil ging bei 54 bis 56° über und besafs die vom Jodvinyl angegebenen Eigenschaften; gegen das Ende der Destillation stieg das Thermometer rasch auf über 180°, bei welcher Temperatur eine von abgeschiedenem Jod braungefärbte sehr schwere Flüssigkeit überging, welche offenbar durch weitere Einwirkung des Alkali's auf zunächst entstandenes Jodoform gebildetes Methylenjodür war. Die Menge

*) Zeitschrift für Chemie 1864, 673.

desselben war um so bedeutender, je stärker die bei Darstellung des Jodvinyls angewandte Kalilauge war.

Andere Versuche, das Jodvinyl durch längeres Erhitzen von Jodkalium mit Bromvinyl zu gewinnen, führten zu keinem Resultate.

Um die Einwirkung des Sonnenlichts auf Jodvinyl zu prüfen, wurde eine Quantität davon in eine Röhre eingeschmolzen und dem Sonnenlichte ausgesetzt; dieselbe färbte sich nach kurzer Zeit braun von abgeschiedenem Jod und zeigte auch nach längerer Zeit keine weitere Veränderung mehr. Obwohl es nun unentschieden ist, ob das Jodvinyl überhaupt eine ähnliche Umsetzung erleiden kann, wie das Chlor- und Bromvinyl, schien es mir doch von Interesse, zu untersuchen, in wiefern die Gegenwart von freiem Jod auf eine solche Umwandlung, wenn sie möglich war, von Einflufs sein konnte; zu dem Ende wurden zwei Röhren mit Bromvinyl beschickt und der einen davon eine Spur Jod zugesetzt, hierauf beide dem Sonnenlichte ausgesetzt; das reine Bromvinyl war nach 2 Tagen vollständig umgewandelt, in der anderen Röhre dagegen trat auch nach längerer Zeit keine Veränderung ein. Die Gegenwart von freiem Jod scheint somit die Umwandlung vollständig zu verhindern.

Die von A. W. Hofmann ausgesprochene Vermuthung *), dafs die eigenthümliche moleculare Umwandlung des Bromvinyls auf Beziehungen der Vinylverbindungen zum Aldehyd hindeute, scheint mir an Wahrscheinlichkeit zu gewinnen dadurch, dafs auch das Chlorvinyl diese Umwandlung zeigt und dafs für das Ausbleiben derselben beim Jodvinyl wenigstens eine Erklärung gegeben werden kann. Weitere Anhaltspunkte findet diese Auffassung der Vinylverbindungen in dem Um-

---

*) Diese Annalen **115**, 272.

stande, dafs dieselben unter dem Einflusse oxydirender Substanzen leicht in Aldehyd beziehungsweise substituirten Aldehyd übergeführt werden können; ich meine die von Saytzeff und Glinsky *) beobachtete Einwirkung des essigsauren Quecksilberoxyds auf Bromvinyl, und die Umsetzung des Chlorvinyls durch unterchlorige Säure in Monochloraldehyd.

In einer Anzahl von Versuchen, aus den veränderten Vinylverbindungen durch oxydirende Substanzen wohl charakterisirte oder krystallisirbare Verbindungen zu erhalten, welche Anhaltspunkte über die Beziehungen der ersteren zu bekannten Körpern geben könnten, habe ich mich vergeblich bemüht. Die Hauptschwierigkeit dabei ergab die aufserordentliche Widerstandsfähigkeit dieser Körper gegen sonst sehr energisch wirkende Reagentien.

---

*) Zeitschrift für Chemie 1867, 675.

Zur Kenntniſs der Camphersäure;

von *Felix Wreden* *), Magistrant.

(Eingelaufen den 7. Juni 1872.)

I. *Ueber die Bereitung, Basicität und eine neue isomere Modification, die Mesocamphersäure.*

Da nach dem umständlichen üblichen Bereitungsverfahren der Camphersäure die Ausbeute keine erhebliche **) und erstere ihrer Kostbarkeit halber der Untersuchung wenig zugänglich ist, so erlaube ich mir über ein modificirtes, weniger umständliches Verfahren, welches die doppelte Ausbeute liefert, zu berichten.

Eine Lösung von je 150 Grm. Campher ***) in 2 Liter Salpetersäure von 1,27 spec. Gewicht (2 Vol. käuflicher Säure mit 1 Vol. Wasser verdünnt) wird in eigens zu diesem Zweck hergerichtete zwiebelförmige enghalsige Setzkolben von circa 8 Pfd. Inhalt gegeben. In den Hals des Kolbens wird ein am unteren Ende verjüngtes Glasrohr von gleichem Durchmesser gesetzt, dessen anderes unter einem rechten Winkel gebogenes Ende direct in den Zug mündet, die Verbindungsstelle von Kolben und Luftkühler wird mittelst einer Papierhülse mit Gyps vergossen; man erwärmt im lebhaft siedenden Wasserbade so lange, bis die Dämpfe im Luftkühler nur schwach gefärbt erscheinen, was bei angegebenen Verhält-

*) Aus dem Journal der russischen chemischen Gesellschaft, Originalmittheilung des Verfassers.

**) Nach Schwanert (Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1863, 400) aus 40 Grm. Campher 10 Grm. Säure.

***) Campher löst sich in Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung als ölige Verbindung.

nissen nach circa 50stündigem Erhitzen einzutreten pflegt. Aus 1,5 Kilogrm. Campher habe ich 725 bis 805 Grm. durch Umwandlung in das Natronsalz und einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigte Camphersäure erhalten. Die Vortheile dieses Verfahrens sind :

1) Vollständige Ausnutzung und folglich Oeconomie der Salpetersäure.

2) Der Präparator wird nicht von den salpetrigen Dämpfen belästigt.

3) Die Oxydation geht ohne besondere Aufsicht von Statten.

4) Die Ausbeute wird bis über 50 pC. erhöht.

Wie bekannt, ist die Camphersäure befähigt, saure und neutrale Salze, Aether, Amide u. s. w. zu liefern und wird daher allgemein als Analogon der Bernstein-, Phtalsäuren und dergl. mehr betrachtet, also den zweibasisch-zweiatomigen Säuren zugerechnet. Doch sind auch andere Ansichten auf Grund einiger speciellen Reactionen ausgesprochen worden.

Weyl *) hält die Camphersäure für eine Oxyketonsäure und giebt ihr die Formel $C_9H_{14}O(HO)(CO_2H)$, indem er sich auf die Bildung von Phoron $C_9H_{14}O$ bei der trockenen Destillation des Kalksalzes stützt.

Berthelot **) betrachtet dieselbe, wie die Milchsäuren, als Derivat der Ameisensäure, weil sie bei einigen Reactionen sich unter Kohlenoxydgasentwickelung zersetzt.

Was die Phoronbildung anbelangt, so hat V. Meyer gezeigt ***), dafs bei der trockenen Destillation von Camphersäure mit Natronkalk (also auch bei Destillation des Kalksalzes der Säure) zuerst das Anhydrid gebildet wird, und

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **1**, 95.

**) Bull. soc. chim. 1869, 106.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3**, 118.

dafs letzteres unter denselben Bedingungen nach folgender Gleichung in Phoron und Kohlensäure zerfällt :

$$C_{10}H_{14}O_2 - CO_2 = C_9H_{14}O.$$

Das Auftreten von Kohlenoxyd bei Zersetzungen der Camphersäure zwingt eben so wenig, in derselben mit Berthelot eine Oxysäure zu sehen. Es kann nämlich *Kohlenoxyd bei Zersetzungen der Anhydride zweibasischer Säuren* entstehen, wie Walter *) für das Camphersäureanhydrid (bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid) und Wilde **) für das Citraconsäureanhydrid (bei Einwirkung von englischer Schwefelsäure) nachgewiesen haben. Bei der grofsen Leichtigkeit aber, mit welcher die Camphersäure Wasser verliert (z. B. mit englischer Schwefelsäure in der Kälte zusammengebracht), ist es sehr wahrscheinlich, dafs die entsprechenden Zersetzungen der Camphersäure unter intermediärer Anhydridbildung vor sich gehen, was mit den bekannten Thatsachen vollkommen übereinstimmt. So ist Entwickelung von Kohlenoxyd- neben Kohlensäuregas bei Zersetzung der Camphersäure durch concentrirte Schwefelsäure (Walter a. a. O.), syrupartige Phosphorsäure [Gille ***)], gesättigte Lösung von Jodwasserstoff [Berthelot a. a. O., Wreden †)], Chlorwasserstoff [Wreden ††)] nachgewiesen worden; da nun concentrirte Schwefelsäure schon in der Kälte der Säure Wasser entzieht, so ist es nicht zu bezweifeln, dafs auch *die übrigen angeführten Reagentien anfänglich die Säure in das Anhydrid überführen,* um so mehr, als die Salze in der Hitze auch das

*) Diese Annalen **26**, 61 und **27**, 176.

**) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1863, 385.

***) Gmelin's Handbuch **7**, Abth. **1**, S. 411.

†) Zeitschrift für Chemie 1871, 99.

††) Daselbst 1871, 421.

Anhydrid liefern, so auch das Kalksalz (siehe oben), so auch das Kupfersalz *) (Moitessier).

Bei Einwirkung von *Chlorbenzoyl* auf Camphersäure (bei 80°) erhält man Benzoësäureanhydrid, Camphersäureanhydrid und Chlorwasserstoff nach folgender Gleichung :

$$C_{10}H_{16}O_4 + 2\,C_7H_5OCl = C_{10}H_{14}O_3 + (C_7H_5O)_2O + 2\,HCl.$$

Folglich verhält sich die Camphersäure bei dieser Reaction nicht der Milchsäure analog, welche unter denselben Bedingungen, nach Wislicenus **), die von Strecker beschriebene Benzoylmilchsäure liefert; sondern sie erinnert an die Bernsteinsäure, indem Kraut ***) das Anhydrid derselben durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf den neutralen Aether erhalten hat.

Auf Camphersäureanhydrid wirkt weder Chloracetyl, noch Chlorbenzoyl (bei 170 und 250°) ein; metallisches Natrium eben so wenig auf eine ätherische Lösung des Anhydrids, in welchem daher keine Gruppe (HO) mehr anzunehmen ist.

Durch Reduction müfste die Camphersäure entweder als Oxykörper die Säure $C_9H_{15}O(CO_2H)$, oder als zweibasische Säure eine Säure von der Formel der Campholsäure $C_9H_{17}(CO_2H)$ liefern, dem ähnlich, wie Berthelot †) aus der Bernsteinsäure eine der Buttersäuren erhalten hat. Doch verläuft die Reaction in keiner der angedeuteten Richtungen; schwächere Reductionsmittel sind ohne Einwirkung ††) (Natriumamalgam, Zink mit schwacher Säure u. s. w.); bei Einwirkung von wässeriger Jodwasserstoffsäure erhält man je nach der Concentration und dem Erhitzungsgrade entweder eine isomere

---

*) Procès verb. l'Acad. sc. et lett. de Montpellier **5**, 341.

) Diese Annalen **128, 278.

***) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1866, 398.

†) Bull. soc. chim. [2] **9**, 455.

††) Diese Versuche waren schon abgeschlossen, als V. Meyer (a. a. O.) ähnliche veröffentlichte.

Modification (die Mesocamphersäure), oder einen von den Kohlenwasserstoffen C_8H_{14}, C_8H_{16}, C_8H_{18} (Wreden a. a. O.). Bei oft wiederholten, unter verschiedenen Bedingungen ausgeführten Versuchen konnte ich keine einbasische Säure unter den Reactionsproducten auffinden, was, wie schon oben erwähnt worden ist, durch das *vorher stattfindende Zerfallen der Säure in Anhydrid und Wasser* sich erklären läfst.

Ein weiterer Beweis der Bibasicität der Camphersäure ist darin enthalten, dafs dieselbe beständig einen Kohlenwasserstoff mit 8 Kohlenstoff (oder ein Multiplum?) liefert *): so das Kupfersalz bei der trockenen Destillation (Moitessier a. a. O.), so die freie Säure bei Einwirkung von wässeriger Jodwasserstoff- und Chlorwasserstoffsäure (Berthelot, Wreden a. a. O.), oder von Phosphorsäureanhydrid (Gille a. a. O.); so das Oxyanhydrid (Camphansäure, Wreden a. a. O.) bei Einwirkung von Wasser bei 180°, oder bei Destillation des Kalksalzes.

Fafst man alles Obige zusammen, so sieht man, *dafs die Camphersäure eine zweibasische Säure mit der Formel $C_8H_{14}(CO_2H)_2$ ist, welche sehr leicht in das entsprechende Anhydrid übergeht.*

Mesocamphersäure. — Für die Camphersäure sind vier isomere Modificationen bekannt: die Rechtscamphersäure, die Linkscamphersäure, die optisch unwirksame (Paracamphersäure), welche man beim Vermischen äquivalenter Mengen der ersten beiden erhält, und die inactive, unlösliche, welche sich beim Zersetzen des Paracamphersäureäthers durch siedende

---

*) Die Kohlenwasserstoffe C_9H_{16} (Campholen, Gille a. a. O.) und C_9H_{18} (Weyl a. a. O.) sind als C_8H_{14}, C_8H_{16} (Wreden a. a. O.) zu betrachten. Auf eine an mich gerichtete Frage im Februarheft 1872 des Journ. of the Chem. Soc. erlaube ich mir zu bemerken, dafs die Camphersäure nach folgender Gleichung zerfällt:

$$C_{10}H_{16}O_4 = C_8H_{14} + H_2O + CO + CO_2.$$

Kalilauge bildet *). Eine neue inactive Modification (*Mesocamphersäure*) erhält man bei gemäfsigter Einwirkung von Jodwasserstoff- und Chlorwasserstoffsäure auf die gewöhnliche Rechtssäure. Erhitzt man in zugeschmolzenen Röhren andauernd (circa 30 Stunden) je 5 Grm. Camphersäure mit 30 CC. einer wässerigen Lösung von Jodwasserstoff (spec. Gewicht 1,6) bei 150 bis 160°, bis alle Säure in der Hitze gelöst ist, so erhält man nach dem Erkalten die neue Säure mit unveränderter Camphersäure verunreinigt als geschmolzene Masse. In den Röhren ist kein Gasdruck. Durch fractionirte Krystallisation bei gewöhnlicher Temperatur aus Wasser kann man die beigemengte schwerer lösliche Camphersäure entfernen, was übrigens eine langwierige Operation ist.

Bei Ersatz der Jodwasserstoff- durch Chlorwasserstoffsäure verfährt man folgendermafsen : je 5 Grm. Rechtscamphersäure mit 20 CC. bei 0° rauchender Salzsäure werden gegen 30 Stunden bei 140° in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Nach genauer Untersuchung erwies sich, dafs man in beiden Fällen dasselbe Product erhält.

Concentrirte heifse wässerige Lösungen scheiden die Säure als beim Erkalten erstarrendes Oel ab. In reinem Zustande krystallisirt sie aus Wasser bei gewöhnlicher Temperatur in verfilzten, weichen, matten Nadeln, welche bisweilen zu Warzen vereinigt sind. Die Krystalle enthalten kein Krystallwasser und sind wie die Camphersäure zusammengesetzt.

0,0954 Grm. trockene Substanz gaben 0,2098 CO_2 und 0,0767 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	60	59,98
H_{16}	16	8	8,89
O_4	64	32	—
	200	100.	

---

*) Chautard, Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1858, 430; chem. Centralblatt 1863, 858.

Die Salze krystallisiren in undeutlichen Formen und sind deshalb nicht näher untersucht worden, z. B. das Ammoniaksalz, welches sauer reagirt. Das Kalksalz enthält Krystallwasser, krystallisirt in Blättchen.

Bei der Analyse gaben 0,2734 Grm. wasserfreies Salz 0,063 CaO = 16,43 pC. Ca.

Die Formel $C_{10}H_{14}CaO_4$ verlangt 16,8 pC. Ca.

Die neue Säure unterscheidet sich von der gewöhnlichen Camphersäure nicht nur in der Wirkung auf den polarisirten Lichtstrahl, sondern auch in mehr wesentlichen Eigenschaften. Sie krystallisirt anders, wie oben erwähnt, ist leichter löslich in Wasser, schmilzt unter Wasser beim Kochen im Haarröhrchen bei 113°, erstarrt zu einem durchsichtigen Glase. Aus Alkohol und Aether scheidet sie sich als Oel ab, welches erst mit der Zeit krystallinisch wird. Sie geht schwerer als die gewöhnliche Camphersäure in das Anhydrid über; so schied sich bei einem Parallelversuch die in englischer Schwefelsäure gelöste Säure beim Versetzen mit Wasser unverändert ab, während die gleichzeitig gelöste und gefällte Rechtscamphersäure vollständig in ihr Anhydrid übergegangen war. Bei anhaltendem Erwärmen mit Schwefelsäure erhält man unter Kohlenoxydgasentwickelung eine Sulfosäure, welche in den Eigenschaften mit der von Walter (a. a. O.) aus Rechtscamphersäure dargestellten Sulfocamphylsäure übereinstimmt; sie löst sich in Wasser sehr leicht und krystallisirt wie letztere, schmilzt eben so bei 160° *), liefert wie jene ein leicht lösliches Barytsalz. — Aus der geschmolzenen inactiven Säure sublimirt das Anhydrid, welches, was Krystallform, Löslichkeit und Schmelzpunkt anbelangt, mit dem Anhydrid der Rechtscamphersäure übereinstimmt. Ich schlage vor, diese

---

*) Kekulé, Lehrbuch der organischen Chemie II, 462.

Säure als Mesocamphersäure zu bezeichnen, weil sie sich unter ähnlichen Bedingungen wie die Mesoweinsäure [Dessaignes *), Pasteur] und Mesaconsäure bildet, und weil sie in eine optisch-inactive Säure weiter übergehen kann, ganz wie die Mesoweinsäure in die Traubensäure [Dessaignes **)]. Diese Umwandlung der Mesocamphersäure findet schon statt beim Umkrystallisiren aus Wasser oder schwachem Weingeist, vollständiger durch anhaltendes Kochen mit ganz schwacher Salzsäure; man erhält eine neue inactive Säure welche in den übrigen Eigenschaften mit der Rechtscamphersäure übereinstimmt ***).

II. *Ueber Substitutionsproducte des Camphersäureanhydrids und die Amidocamphersäure.*

Das Camphersäureanhydrid liefert folgende Reihe von Substitutionsproducten :

Camphersäureanhydrid	$C_{10}H_{14}O_3$	schmilzt bei	217°
Bromcamphersäureanhydrid	$C_{10}H_{13}BrO_3$	„	215°
Oxyanhydrid (Camphansäure)	$C_{10}H_{13}(HO)O_3$	„	201°
Oxäthylanhydrid (Aethyläther)	$C_{10}H_{13}(C_2H_5O)O_3$	„	63°
Amidoanhydrid	$C_{10}H_{13}(NH_2)O_3$	„	208°
Letzteres giebt die Säure	$C_{10}H_{15}(NH_2)O_4$	„	160°.

1) *Bromcamphersäureanhydrid.* — Sowohl Camphersäure, als auch das Anhydrid geben anfänglich beim Erhitzen mit Brom in zugeschmolzenen Röhren (erstere bei Gegenwart von Wasser) Additionsproducte, $C_{10}H_{16}O_4Br_2$ und

*) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1862, 306 und 307.

**) Daselbst f. 1865, 393.

***) Der Schmelzpunkt wurde bei 160° gefunden, also niedriger als bei der Rechtscamphersäure (175°). Letzterer Umstand wird wahrscheinlich durch eine geringe Beimengung von Mesosäure zu erklären sein, welche durch Krystallisation sich nicht entfernen läfst.

$C_{10}H_{14}O_3Br_2$, welche beim Erkalten der Röhren in rubinrothen, langen, prismatischen Krystallen anschiefsen, an der Luft aber beständig Bromdampf entwickeln und unter Rückbildung von Camphersäure (oder Anhydrid) zerfallen. Bei weiterem Erhitzen erhält man in beiden Fällen ein und dasselbe Product unter Bromwasserstoffentwickelung, das Bromcamphersäureanhydrid, welches sich demnach aus der Säure nach folgender Gleichung bildet :

$$C_{10}H_{16}O_4 + Br_2 = C_{10}H_{13}BrO_3 + H_2O + HBr.$$

Es verhalten sich also beide Körper dem Campher analog, wie aus den Arbeiten von Laurent *), Swarts **) und Perkin ***) folgt. Desgleichen hat Kekulé †) gezeigt, dafs die Isodibrombernsteinsäure in der Wärme Isobrommaleïnsäure liefert, dafs das Citraconsäureanhydrid beim Erhitzen mit Brom oder die Citradibrompyroweinsäure für sich unter Bromwasserstoffentwickelung Bromcitraconsäureanhydrid liefern, letztere nach der Gleichung :

$$C_5H_6O_4 + Br_2 = C_5H_3BrO_3 + HBr + H_2O.$$

Zur Darstellung des Bromcamphersäureanhydrids erhitzt man je 12 Grm. geschmolzenen Camphersäureanhydrids mit einem Ueberschufs von Brom (20 bis 25 Grm.) in zugeschmolzenen Röhren anfänglich bei 130°, bis der Inhalt eine homogene rothe Flüssigkeit darstellt und beim Oeffnen ein geringer Druck bemerkbar ist; weiter bei niederer Temperatur (115° circa) unter zeitweiligem Oeffnen, um Explosionen, die sehr heftig sein können, zu verhüten. Die krystallinische farblose Masse wird aus den Röhren mit Aether herausge-

*) Gerhardt, traité de chim. 3, 696.

**) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1862, 462 und 1866, 622.

***) Daselbst f. 1865, 570.

†) Diese Annalen Suppl. 2, 89.

waschen, durch Pressen zwischen Filtrirpapier vom anhängenden Oel befreit und aus siedendem Chloroform umkrystallisirt. Zuerst scheidet sich das gebromte Anhydrid in derben, kurzen, glasglänzenden, prismatischen Krystallen ab. Die Mutterlauge liefert blumenkohlartige Krystallisationen, welche ich für eine Verbindung von Camphersäureanhydrid mit dem gebromten Anhydrid halte. Je gröfser der Ueberschufs von Brom, desto weniger erhält man von dieser Verbindung. Folgende Analysen bestätigen die Formel $C_{10}H_{13}BrO_3$.

1) 0,271 Grm. trockene Substanz gaben 0,1905 AgBr = 29,96 pC. Br.

2) 0,312 Grm. trockene Substanz gaben 0,225 AgBr = 30,68 pC. Br.

3) 0,2913 Grm. trockene Substanz gaben 0,188 AgBr und 0,014 Ag = 30,68 pC. Br.

4) 0,39 Grm. trockene Substanz gaben 0,6662 CO_2 und 0,1771 H_2O.

5) 0,2642 Grm. trockene Substanz gaben 0,4537 CO_2 und 0,128 H_2O.

6) 0,6205 Grm. trockene Substanz gaben 1,0304 CO_2 und 0,2838 H_2O.

7) 0,2417 Grm. trockene Substanz gaben 0,4125 CO_2 und 0,117 H_2O.

	Berechnet		Gefunden			
C_{10}	120	45,98	46,65	46,83	45,28	46,54
H_{13}	13	4,98	5,04	5,37	5,06	5,37
Br	80	30,65	29,96	30,68	30,68	—
O_3	48	18,39	—	—	—	—
		100,00.				

Der verhältnifsmäfsig zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt (Analyse 4, 5, 7) findet eine Erklärung in dem Umstande, dafs die Substanz aus siedendem Alkohol umkrystallisirt war, welcher, wie sich später erwiesen hat, das gebromte Anhydrid zersetzt.

Das Bromcamphersäureanhydrid ist in Aether schwer löslich; aus siedendem Alkohol (95 pC.) krystallisirt es unter theilweiser Zersetzung in feinen kurzen Nadeln; in 60 procentigem Weingeist bei 60° löst es sich ohne Zersetzung. Am Besten läfst es sich aus siedendem Chloroform umkrystallisiren. Es schmilzt bei 215°; die geschmolzene Masse ist kaum gelb gefärbt. Es ist mir nicht gelungen, das Bromatom durch

Wasserstoff zurückzusubstituiren; bei Anwendung von Natriumamalgam erhält man das Natronsalz des weiter erwähnten Oxyanhydrids. Das gebromte Anhydrid reagirt nicht wie ein Säureanhydrid; das Bromatom besitzt in demselben eine besondere Beweglichkeit, welche an das Verhalten des Bromacetyls erinnert. So ist Phosphorpentachlorid ohne Einwirkung, während Wasser und Alkohol beim Sieden Bromwasserstoff eliminiren; im ersten Fall erhält man eine Säure, im zweiten deren Aether. Ein zweifach-gebromtes Anhydrid habe ich nicht erhalten können.

2) *Oxycamphersäureanhydrid (Camphansäure).* — Wird erhalten beim Kochen des gebromten Anhydrids mit Wasser in einem mit langer Glasröhre versehenen Kolben, bis Alles gelöst ist *). Beim Erkalten krystallisirt das Oxyanhydrid in salmiakähnlichen Krystallen; nur die Vereinigungswinkel der einzelnen Nadeln sind keine rechten. In flachen Schalen erhält man zuweilen zolllange Nadeln. Sollte das gebromte Anhydrid die oben angeführte Verbindung mit dem gewöhnlichen Anhydrid enthalten haben, so erhält man nach dem Kochen mit Wasser ein Gemenge von Camphersäure und Oxyanhydrid, welche durch die Bleisalze zu trennen sind, indem das camphersaure Bleioxyd in siedendem Wasser vollkommen unlöslich ist, während das Salz des Oxyanhydrids dabei theilweise, wenn auch schwierig, in Lösung übergeht. Mit Schwefelwasserstoff läfst sich das Blei nicht vollständig entfernen, wohl aber durch Schwefelsäure. Die Analyse führt zu der Formel $C_{10}H_{14}O_4$.

0,409 Grm. im Vacuum getrocknete Substanz gaben 0,903 CO_2 und und 0,269 H_2O.

---

*) Kürzlich hat Kachler (diese Annalen **162**, 259) denselben Körper aus der *Camphol*säure erhalten und meine Angaben bestätigt.

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	60,60	60,66
H_{14}	14	7,08	7,36
O_4	64	32,32	—
		100,00.	

Das Oxycamphersäureanhydrid schmilzt bei 201°; bei anhaltendem Erhitzen auf 200° wird es allmälig zersetzt, wobei der Schmelzpunkt sinkt. Von 110° an sublimirt es, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schmilzt zuerst beim Lösen in siedendem Wasser, scheidet sich desgleichen aus heifser wässeriger Lösung als beim Erkalten erhärtendes Oel ab. Da der Körper aus Wasser krystallisirt Krystallwasser enthält, so steht offenbar die bedeutende Erniedrigung des Schmelzpunktes damit in Zusammenhang. Schon an der Luft verwittern die Krystalle; im Vacuum über Schwefelsäure verlieren sie alles Wasser, dessen Gehalt ein verschiedener sein kann, was weiter nicht genauer untersucht worden ist.

1) 0,6055 Grm. verloren im Vacuum über Schwefelsäure 0,0825.

2) 0,453 Grm. verloren im Vacuum über Schwefelsäure 0,056.

3) 0,2065 Grm. verloren im Vacuum über Schwefelsäure 0,0195.

4) 0,8315 Grm. verloren im Vacuum über Schwefelsäure 0,1375.

$C_{10}H_{14}O_4$, H_2O enthält 8,8 pC. H_2O }
$C_{10}H_{14}O_4$, $2 H_2O$ „ 15,4 pC. H_2O } gef. 13,6 12,3 9,2 16,5 pC. H_2O.

Die Salze des Oxycamphersäureanhydrids erhält man beim Versetzen der freien Säure in Lösung mit Basen oder kohlensauren Salzen, oder direct beim Digeriren des gebromten Anhydrids mit Basen. Die untersuchten Salze sind alle krystallinisch, ausgenommen das Natriumsalz; sie sind in Wasser löslich. Das Bleisalz löst sich schwer selbst in siedendem Wasser; eine mittlere Löslichkeit besitzt das Kupfersalz. Das Baryt- und Silbersalz zersetzen sich beim Kochen mit Wasser; es entweicht ein flüchtiges Oel, während der Rückstand aus metallischem Silber oder kohlensaurem Baryt besteht.

Das *Cadmiumsalz* krystallisirt aus Wasser in durchsichtigen Prismen, welche $3 H_2O$ enthalten; bei 100° entweicht das Krystallwasser vollständig. Die Analyse führt zu der Formel $(C_{10}H_{13}O_4)_2Cd, 3 H_2O$.

1) 0,5685 Grm. Substanz verloren bei 100° 0,0585 H_2O.
2) 0,462 Grm. Substanz verloren bei 100° 0,047 H_2O.
3) 0,418 Grm. trockene Substanz (100°) gaben 0,118 CdS.
4) 0,295 Grm. trockene Substanz (100°) gaben 0,506 CO_2 und 0,142 H_2O.

	Berechnet		Gefunden	
C_{20}	240	47,43	46,78	
H_{26}	26	5,14	5,35	
O_8	128	25,30	—	
Cd	112	22,13	22,16	
	506	100,00		
$3 H_2O$	54	9,71	10,28	10,17
	560.			

Der *Aethyläther* wird erhalten, indem man Salzsäuregas in eine Lösung der Säure in absolutem Alkohol einleitet; krystallisirt in dünnen Prismen, welche bei 63° schmelzen. Die auf einem Uhrglase geschmolzene Verbindung erstarrt zu einer strahlig-krystallinischen Masse. Die Analyse führt zu der Formel $C_{12}H_{18}O_4$.

0,2963 Grm. trockene Substanz gaben 0,69 CO_2 und 0,218 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_{12}	144	63,71	63,51
H_{18}	18	7,96	8,17
O_4	64	28,33	—
	226	100,00.	

Der Aether ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff; fängt unter 100° an zu sublimiren. Beim Sieden mit Wasser wird er nicht verändert, nur ein wenig gelöst. Beim Kochen mit Verbrennungslauge wird die

Säure $C_{10}H_{14}O_4$ zurückgebildet (Krystallform, Schmelzpunkt, Löslichkeit waren die oben erwähnten).

Bei Einwirkung von *Alkohol auf das gebromte Anhydrid* im zugeschmolzenen Rohr bei 150° erhält man denselben Aether. Die Reaction ist zu Ende, sowie die Krystallbildung beim Erkalten der Röhren aufhört. Nach Abtreiben des Alkohols erhält man eine krystallinische Masse, welche nach entsprechender Reinigung sich als Aether des Oxyanhydrids $C_{12}H_{18}O_4$ erwies. Es wurde der Schmelzpunkt (= 63°), die Löslichkeit bestimmt; schliefslich wurde derselbe mit Alkali zersetzt und die Säure $C_{10}H_{14}O_4$ erhalten.

Bei Einwirkung von *Phosphorpentachlorid* auf die Säure $C_{10}H_{14}O_4$ erhält man ein Chloranhydrid, welches mit Wasser zusammengebracht die ursprüngliche Säure regenerirt.

Bei der trockenen Destillation des Kalksalzes, bei Einwirkung von Wasser bei 180°, sowie mit Jodwasserstoffsäure bei 150° zusammengebracht, liefert das Oxyanhydrid den *Kohlenwasserstoff* C_8H_{14}. Im ersten Falle erhält man ein Oel mit etwas Wasser und Camphersäureanhydrid. Gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet geht der gröfste Theil bei der Destillation bei 119 bis 122° über. Die Analyse zeigte aber einen geringen Gehalt an Sauerstoff.

0,5275 Grm. Substanz gaben 0,5924 H_2O und 1,6774 CO_2.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	87,27	86,7
H_{14}	14	12,73	12,4
	110	100,00.	

Es wurde deshalb der Kohlenwasserstoff mit metallischem Natrium bei 100° digerirt und über frisches Natrium destillirt, wobei fast alles bei 118 bis 120° überging. Zwei Verbrennungen führten zu folgenden Resultaten :

0,176 Grm. Substanz gaben 0,563 CO_2 (H ging verloren).

0,2937 Grm. Substanz gaben 0,9377 CO_2 und 0,3328 H_2O.

Berechnet	Gefunden	
87,27	87,19	87,07
12,73	—	12,59

Die Formel wurde weiter durch eine nach Hofmann ausgeführte Dampfdichtebestimmung bestätigt.

Gewicht der Substanz	0,1212 Grm.
Volum des Dampfes	108,6 CC.
Quecksilbersäule	542 MM.
Barometer	770,7 (0°).
Temperatur des Bades	100°.

Für die Formel C_8H_{14} (auf Luft bezogen) berechnet 3,80, gefunden 3,75.

Der Kohlenwasserstoff stellt eine bewegliche farblose Flüssigkeit dar mit dem Siedepunkt von 119°. Ein Tropfen auf Filtrirpapier verflüchtigt sich rasch ohne Rückstand. Spec. Gewicht bei 0° = 0,814. Dem Geruch nach erinnert er an Campher und Terpentinöl. Die Polarisationsebene scheint er nicht abzulenken. Aus der Luft nimmt er unter Bräunung Sauerstoff auf. Ein directer Versuch mit electrolytischem ungetrocknetem Sauerstoff zeigte, dafs circa 2 O absorbirt werden : es wurden nämlich von 0,158 Grm. Substanz im Laufe von drei Wochen 37 CC. Sauerstoff aufgenommen; die vierte Woche blieb das Quecksilberniveau in der Absorptionsröhre constant.

Denselben Kohlenwasserstoff erhält man bei Einwirkung von Wasser auf das Oxyanhydrid bei 180° in zugeschmolzenen Röhren (je 2 Grm. Oxyanhydrid). Die Röhren öffnen sich beim Aufschmelzen unter starkem Druck. Das aufschwimmende Oel wird abgehoben und erweist sich nach entsprechender Reinigung als fast ausschliefslich aus dem Kohlenwasserstoff C_8H_{14} bestehend. Siedepunkt 118 bis 121°. Die Dampfdichtebestimmung gab folgende Zahlen (nach Hofmann) :

Gewicht der Substanz	0,1208 Grm.
Dampfvolum	110,8 CC.
Quecksilbersäule	528 MM.
Barometer	754,0 MM. (19,4°).
Temperatur des Bades	100°.

Für die Formel C_8H_{14} (auf Luft bezogen) berechnet 3,80, gefunden 3,70.

Schliefslich erhält man aller Wahrscheinlichkeit nach denselben Kohlenwasserstoff oder C_8H_{16}, wenn man das Oxyanhydrid mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1,7) einschmilzt und bei 150° erhitzt, bis nichts Krystallinisches sich mehr beim Erkalten ausscheidet. Man erhält ein in Wasser untersinkendes Oel, welches mit Aetzkalk oder alkoholischem Kali behandelt über Natrium circa bei 120° siedet und auf Wasser schwimmt. Die erhaltene geringe Menge liefs keine weiteren Untersuchungen zu; aber auch der Geruch erinnerte lebhaft an den oben beschriebenen Kohlenwasserstoff.

Obgleich die beschriebenen Eigenschaften des Brom- und Oxycamphersäureanhydrids, z. B. dafs beide ein und denselben Aether liefern, dafs das Oxyanhydrid und die Camphersäure denselben Kohlenwasserstoff geben und dergl. mehr, es sehr wahrscheinlich machten, dafs in den beschriebenen Körpern Substitutionsproducte des Camphersäureanhydrids vorlägen; so schien es doch geboten, nach einem Substitut zu suchen, welches weiter ein entsprechendes Derivat der Camphersäure liefern würde. Indem ich die Unmöglichkeit, aus den erwähnten Körpern bei vielfach abgeänderten Versuchen die Brom- und Oxycamphersäure zu erhalten, dem Charakter der substituirenden Reste Br und (HO) zuschrieb, hielt ich es für möglich, zu einem Camphersäuresubstitut zu gelangen bei Ersatz eines Wasserstoffs im Anhydride durch eine mehr *basische* Gruppe (z. B. NH_2). Gelänge es also, vom gebromten Anhydrid aus ein Amidoanhydrid zu erhalten, welches weiter unter Fixirung von Wasser in die entsprechende zweibasische

Amidosäure übergehen würde, so wäre damit auch der Beweis geliefert, dafs die beschriebenen Körper trotz ihrer eigenthümlichen Eigenschaften blofs Substitutionsproducte des Camphersäureanhydrids sind. Diese Voraussetzung hat sich denn auch thatsächlich bestätigt, wie folgt.

3) *Amidocamphersäureanhydrid.* — Man erhält dasselbe, wenn man Bromcamphersäureanhydrid mit frisch bereiteter starker Ammoniakflüssigkeit in zugeschmolzenen Röhren bei 150° erhitzt, bis alles in der Hitze gelöst ist; zu langes Erwärmen vermindert die Ausbeute, wie aus den weiter zu beschreibenden Eigenschaften des Amidoanhydrids folgt. Beim Erkalten der Röhren, in welchen kein Druck vorhanden ist, findet man die Flüssigkeit von langen Nadeln, welche an das Camphersäureanhydrid erinnern, durchsetzt. Behufs ihrer Reinigung werden die Krystalle mit Wasser abgewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt blofs 53 pC. von der theoretischen Menge; wahrscheinlich führt die alkalische Ammoniakflüssigkeit zugleich das Amidoanhydrid weiter in die Amidosäure und in das Oxyanhydrid über, welche beide (letzteres als Ammoniaksalz) als leichter löslich in den Mutterlaugen enthalten sind.

Das reine Amidoanhydrid schmilzt bei 208°, sublimirt von 150° an; es ist schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, siedendem Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol. Durch Einwirkung von Salpetrigsäureanhydrid geht es in das Oxyanhydrid über. Wasser ist auf dasselbe ohne Einwirkung: ein directer Versuch zeigte, dafs nach dreistündigem Erhitzen auf 150° im zugeschmolzenen Rohr das Wasser neutrale Reaction behalten und das Anhydrid sich nicht verändert hatte. Beim Kochen mit 10 procentiger Alkaliflüssigkeit geht es in die Amidocamphersäure über. Verbrennungslauge (und starke Säuren wahrscheinlich, siehe die Amidosäure) führt es in das Oxyanhydrid über.

4) *Amidocamphersäure.* — Sie wird erhalten beim Zersetzen des Alkalisalzes, dessen Bildung soeben angeführt worden ist, durch Salzsäure. Umkrystallisiren aus Alkohol genügt, um es rein zu bekommen. Folgende Analysen führen zur Formel $C_{10}H_{15}(NH_2)O_4$, H_2O.

1) 0,199 Grm. trockene Substanz (85°) gaben 0,408 CO_2 und 0,14 H_2O.

2) 0,351 Grm. trockene Substanz (85°) gaben 0,371 $(NH_4)_2PtCl_6$.

3) 1,627 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 85° 0,142 H_2O.

4) 0,4425 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 85° 0,0365 H_2O.

	Berechnet		Gefunden	
C_{10}	120	55,81	55,93	
H_{17}	17	7,90	7,82	
N	14	6,51	6,62	
O_4	64	29,78	—	
	215	100,00		
H_2O	18	7,72	8,73	8,25
	233.			

Die Amidocamphersäure ist in kaltem Alkohol leichter löslich, als das entspechende Anhydrid, schwer löslich in Aether und kochendem Wasser, krystallisirt in glänzenden Prismen, schmilzt bei 160°, wobei sie Wasser verliert und in das Anhydrid übergeht; der geschmolzene Rückstand ist reines Anhydrid und schmilzt bei erneutem Erwärmen bei 208°. Bemerkenswerth ist der geringe Unterschied in der Energie, mit welchen einerseits das Krystallwasser, andererseits das Constitutionswasser zurückgehalten wird; es verlieren nämlich die Krystalle des Amidocamphersäurehydrats $C_{10}H_{15}(NH_2)O_4$, H_2O, welche an der Luft sich ohne Gewichtsverlust aufbewahren lassen, ihr Krystallwasser vollständig beim Erwärmen bis 85°; bei dieser Temperatur beginnt das Constitutionswasser zu entweichen und bei 160° ist die Säure vollständig in das Anhydrid übergegangen.

Salpetrigsäureanhydrid, concentrirte Salz- und Schwefelsäure führen die Amidosäure in das Oxyanhydrid über.

Das saure *Kalksalz* $[C_{10}H_{14}(NH_2)O_4]_2Ca$, $2H_2O$ wird erhalten durch Sättigen der freien Säure mit kohlensaurem Kalk oder Kalkhydrat; krystallisirt aus Wasser in durchsichtigen glänzenden Prismen; leicht löslich in Wasser. Ein neutrales Salz konnte nicht erhalten werden.

0,2733 Grm. wasserfreien Salzes gaben 0,0333 CaO.

0,2928 Grm. lufttrockenen Salzes gaben (bis 155°) 0,0195 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
$[C_{10}H_{14}(NH_2)O_4]_2$	428	91,45	—
Ca	40	8,55	8,70
	468	100,00	
$2H_2O$	36	7,15	6,66
	504.		

Das *Kupfersalz* krystallisirt in blauen, seideglänzenden, weichen, central gruppirten Nadeln, ist leicht löslich in Wasser; die Lösung scheidet bei 60° Amidocamphersäureanhydrid ab und wahrscheinlich Kupferoxyd.

Das *Cadmiumsalz* ist leicht löslich, krystallisirt in irisirenden Blättchen.

Unter den sauren Kohlenstoffverbindungen, welche keine Carboxylgruppe enthalten, ist das Oxycamphersäureanhydrid, welches ich nach dem Anhydrid *Camphansäure* benennen will, der *erste Repräsentant einer neuen Körperklasse*, der Oxyanhydride zweibasischer Säuren. Der saure Charakter ist schon im gebromten Anhydrid ausgesprochen, welches, wie oben gezeigt worden ist, mit Phosphorpentachlorid nicht reagirt und mit Wasser zusammengebracht Bromwasserstoff eliminirt, aber kein Wasser fixirt, wie es von einem Anhydride zu erwarten wäre. Einen Uebergang von den Säure-

amiden zu den Säureanhydriden bildet das Amidoanhydrid, wie aus dem Verhalten zu schwächeren und stärkeren Alkalilösungen folgt.

Was die Anhydride der übrigen zweibasischen Säuren anbelangt, so sind für dieselben blofs Haloïdsubstitute bekannt, und selbst letztere sind wenig untersucht. Doch verdanken wir Kekulé *) ein Factum, welches beweist, dafs durch Eintritt von Brom in ein Anhydrid die Function desselben als Säureanhydrid geschwächt werden kann. Das Bromcitraconsäureanhydrid nämlich, $C_5H_3BrO_3$, läfst sich aus siedendem Wasser umkrystallisiren und entsteht desgleichen aus der entsprechenden Säure beim Liegen an der Luft. Es verhält sich also dem gewöhnlichen Citraconsäureanhydrid entgegengesetzt, indem letzteres an der Luft Wasser aufnimmt und in die entsprechende Säure übergeht **).

St. Petersburg, Mai 1872.

---

*) Diese Annalen Suppl. 2, 104.

**) Ueber die vorliegenden zwei Abhandlungen, sowie über die bald folgende Schlufsabhandlung („über die aus der Camphersäure derivirenden Kohlenwasserstoffe") ist in verschiedenen Journalen schon referirt worden. Da aber die Referate selbstverständlich nicht vollständig sein können und manchmal zu Mifsdeutungen Anlafs geben (siehe die oben erwähnte Frage des Londoner chemischen Journals), so habe ich mir erlaubt, die russischen Originalabhandlungen nebst einigen kleinen Zusätzen in deutscher Sprache zu veröffentlichen.

Ueber Carbazol;

von C. Graebe und C. Glaser.

(Eingelaufen den 10. Juni 1872.)

Reinigungsversuche des Rohanthracens im Grofsen lieferten uns unter Umständen, die wir erst später mittheilen können, einen Körper, der bei oberflächlicher Untersuchung leicht mit Anthracen zu verwechseln ist, aus dem sich aber bei genauerem Studium eine Verbindung isoliren läfst, die sich von allen bekannten Theerbestandtheilen unterscheidet. Sie verhält sich Säuren und Basen gegenüber indifferent und besitzt auch in Bezug auf physikalische Eigenschaften grofse Aehnlichkeit mit den festen Kohlenwasserstoffen, wie Anthracen, Pyren u. s. w. Wir glaubten deshalb Anfangs einen neuen Kohlenwasserstoff isolirt zu haben. Die quantitative Analyse lieferte aber für Kohlenstoff und Wasserstoff zusammen nur 92 pC. Eine qualitative Probe zeigte dann, dafs der neue Körper Stickstoff enthält, und die vollständige Analyse führte zur Formel $C_{12}H_9N$, welche auch durch die Zusammensetzung der Derivate bestätigt wird. Dampfdichtebestimmungen beweisen endlich, dafs sie auch der Moleculargröfse entspricht.

Da die neue Verbindung trotz ihres Gehalts an Stickstoff im Allgemeinen den Charakter eines Kohlenwasserstoffs zeigt, so haben wir derselben schon in unserer ersten kurzen Mittheilung *) den Namen Carbazol gegeben, den wir auch in dieser Abhandlung beibehalten.

Dem Einen von uns ist es nun kürzlich **) geglückt, dieselbe Verbindung synthetisch sowohl aus Anilin wie aus

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 12.

**) Daselbst 5, 376.

Diphenylamin beim Durchleiten durch glühende Röhren zu erhalten. Diese Versuche, die in einer zweiten Abhandlung ausführlich mitgetheilt werden sollen, machen es wahrscheinlich, dafs das Carbazol als Imidodiphenyl zu betrachten ist, und zwar als ein Derivat des Diphenyls, in welchem die zweiwerthige Gruppe NH in jedem der beiden Benzolkerne ein Atom Wasserstoff vertritt, wie es folgende Formel veranschaulicht :

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \Big> NH.$$

Dieselbe scheint uns eben so gut dem Verhalten, wie den synthetischen Bildungsweisen, zu denen auch die Beobachtung von Braun und Greiff, dafs das Carbazol bei der Destillation des Anilins im Grofsen auftritt, gerechnet werden mufs, zu entsprechen. Eine ausführliche Discussion der Frage, ob sie in der That allen Beobachtungen vollkommen Rechnung trägt und ob keine andere Formel ihr gleichberechtigt an die Seite zu stellen oder gar vorzuziehen ist, verschieben wir, bis eine Reihe angefangener Versuche zum Abschlufs gekommen ist.

Gewinnung des Carbazols. — Das von uns benutzte Rohmaterial besteht aus einer schwach bräunlich gefärbten, dem nicht ganz reinen Anthracen sehr ähnlichen festen Masse Ihr Schmelzpunkt liegt bei 200 bis 210° und der Destillation unterworfen geht sie fast vollständig zwischen 320 bis 360° über. Eine Stickstoffbestimmung des ungereinigten Körpers lieferte etwas mehr wie die Hälfte des für Carbazol berechneten Gehalts. Hiermit stimmt auch die Ausbeute an reiner Substanz fast überein.

Durch fractionirte Destillation oder Krystallisation läfst sich Carbazol vom richtigen Schmelzpunkt isoliren. Der erstere Weg ist wegen des hohen Siedepunkts sehr mühsam und liefert auch nur eine schlechte Ausbeute der vollkommen

reinen Verbindung. Besser gelingt die Isolirung durch Krystallisation aus hochsiedenden Theerölen (Gemenge von Toluol und Xylol), doch konnte es aus verschiedenen Proben des Rohmaterials nicht gleich leicht rein erhalten werden. Im Allgemeinen führt die Umwandlung des Carbazols in eine Verbindung mit Pikrinsäure am Schnellsten zur Gewinnung desselben und liefert die beste Ausbeute; dieses Verfahren ist daher immer dann vorzuziehen, wenn sich beim Umkrystallisiren allein Schwierigkeiten zeigen. Das Rohmaterial wird zu diesem Zweck mit dem $1^1/_2$fachen Gewicht Pikrinsäure in Theerölen von über 100^0 Siedepunkt aufgelöst. Diese sind Benzol und Alkohol, den man, wenn er mindestens 95 pC. stark ist auch anwenden kann, vorzuziehen, da sie die Pikrinsäureverbindung leichter lösen. Es genügt bei jenen etwa das achtfache Gewicht des rohen Carbazols. Enthält das Rohmaterial in den Theerölen unlösliche Bestandtheile, so filtrirt man am Besten die Lösung, ehe man die Pikrinsäure zufügt, da das Carbazol leichter löslich wie die Pikrinsäureverbindung ist, und auch viele Manipulationen mit der Pikrinsäure der stark färbenden Eigenschaften wegen nicht angenehm sind. Beim Erkalten scheiden sich die rothen Nadeln und Säulen der Carbazol-Pikrinsäure aus, dieselben werden abfiltrirt, gut mit Theerölen ausgewaschen und durch Ammoniak zerlegt. Man mufs zu diesem Zweck tüchtig mit Wasser, dem man genügend Ammoniak zugefügt hat, kochen, da sonst die Krystalle leicht im Innern unverändert bleiben. Das so erhaltene Carbazol ist gewöhnlich schwach bräunlich gefärbt, besitzt aber den richtigen oder nahezu richtigen Schmelzpunkt. Ein einmaliges Umkrystallisiren aus Theerölen oder Alkohol genügt, um es vollkommen farblos zu erhalten. Aus dem in die Mutterlauge der Pikrinsäureverbindung übergegangenen Antheil läfst sich durch fortgesetzte Krystallisation noch Carbazol isoliren, doch ist diefs ziemlich mühsam und zeitraubend.

Analysen und Dampfdichtebestimmungen des Carbazols.

0,2200 Grm. gaben 0,6965 CO_2 und 0,1130 H_2O.

0,2032 Grm. gaben 0,6430 CO_2 und 0,1038 H_2O.

0,5542 Grm. gaben 39 CC. N bei 7° C. und 752 MM. Barometerstand.

0,5280 Grm. gaben 36,2 CC. N bei 12° C. und 759,9 MM. Barometerstand.

	Berechnet		Gefunden	
C_{12}	144	86,23	86,34	86,29
H_9	9	5,39	5,68	5,67
N	14	8,38	8,44	8,10
	167	100,00.		

Folgende Dampfdichtebestimmungen wurden im Schwefeldampf also bei 440° ausgeführt:

	1.	2.	3.
Gefäfs mit Luft	21,0390 Grm.	19,6880	21,7495
Gefäfs mit Carbazol	21,3015 „	19,9485	22,0180
Inhalt des Gefäfses	148 CC.	147	150
Temperatur der Wage	24,5° C.	25,5	24,5

Der Barometerstand hatte sich während des Versuchs nicht geändert.

Hieraus berechnet sich die Dampfdichte	5,90	5,89	5,86

Die Formel $C_{12}H_9N$ verlangt die theoretische Dampfdichte = 5,85.

Eigenschaften und Verhalten des Carbazols. — Sowohl durch Krystallisation wie durch Sublimation erhält man das Carbazol in Form weifser Blättchen und Tafeln, die viel Aehnlichkeit mit reinem Anthracen haben, aber die eigenthümliche blaue Fluorescenzerscheinung, die dieser Kohlenwasserstoff in reinem Zustand besitzt, auch dann nicht zeigen, wenn die Lösungen des Carbazols dem Sonnenlicht ausgesetzt waren. Beim Erwärmen läfst sich dasselbe leicht sublimiren. Sein Schmelzpunkt liegt bei 238°; der Siedepunkt wurde bei einem Thermometer, welches sich nur zum Theil im Dampf befand, bei 338° beobachtet (corrigirt 351,5°); als der Quecksilberfaden ganz vom Dampf umgeben war, ging das Carbazol bei

354 bis 355° über. In Wasser löst es sich nicht, dagegen ist es in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Chloroform löslich, und zwar wenig in der Kälte, aber sehr viel reichlicher bei erhöhter Temperatur, weshalb sich Kohlenwasserstoffe wie Xylol am Besten zum Umkrystallisiren eignen.

Von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen. Beim Erwärmen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren bis über 300° hatte sich das Carbazol nicht verändert. Eben so wenig wurde eine Verbindung beider Körper oder eine Reaction zwischen denselben durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in eine Lösung von Carbazol bewirkt.

In reiner concentrirter Schwefelsäure löst sich das Carbazol in der Kälte mit gelber Farbe, die bei gesättigter Lösung in eine braungelbe übergeht. Enthält die Schwefelsäure nur eine Spur Salpetersäure oder salpetriger Säure, so wird sie durch die geringste Menge Carbazol intensiv grün gefärbt. Auch vollkommen reine rauchende Schwefelsäure färbt sich nur gelb; bei einer Säure, die aus Phosphorsäureanhydrid und reiner Schwefelsäure erhalten war, trat die schöne grüne Färbung, die wir mit käuflicher rauchender Schwefelsäure bei verschiedenen Proben erhielten, nicht auf. Genau wie Salpetersäure wirken die Oxydationsmittel überhaupt. Durch die geringsten Mengen Chlor, Brom, Jod oder Chromsäure erhalten die Lösungen von Carbazol in Schwefelsäure die characteristische, intensiv grüne Färbung.

Aus der in der Kälte bereiteten Lösung von Carbazol in Schwefelsäure fällt es durch Wasser zum gröfsten Theil unverändert aus. Beim Erwärmen bilden sich leicht Sulfosäuren. Die Carbazolmonosulfosäure haben wir bisher nicht erhalten können, dagegen läfst sich die Disulfosäure leicht gewinnen.

Durch Salpetersäure wird Carbazol in der Kälte grün gefärbt; beim Erwärmen verwandelt sich die Färbung in eine

gelbe und es entsteht je nach der Concentration und der Dauer der Einwirkung Mono- oder Dinitrocarbazol. Besonders leicht läfst sich die Nitrirung in alkoholischer Lösung ausführen. Rauchende Salpetersäure wirkt mit aufserordentlicher Heftigkeit und verwandelt das Carbazol bei längerem Kochen in Tetranitrocarbazol.

Salpetrige Säure in eine kochende alkoholische Lösung von Carbazol geleitet bildet je nach der Dauer der Einwirkung gleichfalls Mono- oder Dinitrocarbazol.

Mit Jodwasserstoffsäure (127° Siedepunkt) bis 200° erwärmt verändert sich das Carbazol nicht; höher erhitzt entstehen schmierige Zersetzungsproducte. Während so durch dieses Reagens allein kein Reductionsproduct zu erhalten ist, gelingt die Ueberführung des Carbazols in eine sechs Atome Wasserstoff mehr enthaltende Verbindung, die den Character einer Base besitzt und die wir Carbazolin nennen, wenn man zu dem Carbazol und der Jodwasserstoffsäure noch so viel Phosphor hinzufügt, dafs keine Ausscheidung von freiem Jod erfolgt. Man mufs bei diesem Versuch bis auf 200 bis 250° erwärmen.

Andere Reductionsmittel bewirken keine Veränderung; so zeigte sich keine Einwirkung bei mehrtägigem Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Carbazol mit Natriumamalgam.

In einer Verbrennungsröhre über glühenden Zinkstaub destillirt, geht dasselbe vollkommen unverändert über. Eben so verhielt es sich, als es mit Natronkalk wie bei einer Stickstoffbestimmung erhitzt wurde. Kalikalk wirkt unter den gleichen Umständen energischer, und es tritt neben viel unverändertem Carbazol Ammoniak auf.

Weder durch Schmelzen mit Kalihydrat noch durch Erhitzen mit einer alkoholischen Kalilösung in zugeschmolzenen Röhren bis gegen 300° wird das Carbazol verändert.

Durch Einwirkung von Jodäthyl bei verschieden hohen Temperaturen war die Bildung einer neuen Verbindung nicht zu beobachten. Dagegen läfst sich durch Chloracetyl und besser noch durch Essigsäureanhydrid ein Atom Wasserstoff des Carbazols durch Acetyl ersetzen. Von Oxydationsmitteln wird das Carbazol leicht verändert. Beim Zusammengiefsen der Lösungen von Carbazol und Chromsäure in Eisessig tritt je nach der Concentration eine mehr oder weniger heftige Reaction ein und es bildet sich ein brauner chromhaltiger Körper, aus dem wir bisher keine gut charakterisirte Verbindung erhalten konnten.

Brom wirkt sowohl auf trockenes wie auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Carbazol substituirend ein und bildet im Ueberschufs angewandt Derivate, deren Zusammensetzung ungefähr auf Tetrabromcarbazol stimmt.

Chlor in eine Lösung von Carbazol in Schwefelkohlenstoff eingeleitet färbt dieselbe vorübergehend grün und verwandelt es neben chlorärmeren Derivaten hauptsächlich in Tetrachlorcarbazol.

Die im Vorhergehenden erwähnten Substitutionsproducte werden wir noch ausführlicher untersuchen und dann in einer zweiten Abhandlung beschreiben.

Carbazol-Pikrinsäure, $C_{12}H_9N$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Diese Verbindung, welche, wie oben erwähnt, zur Reindarstellung des Carbazols benutzt wird, bildet sich leicht aus beiden Bestandtheilen, wenn man sie in Kohlenwasserstoffen oder absolutem Alkohol zusammen auflöst, und zwar am Besten in dem Verhältnifs von 1 Th. Carbazol und $1^1/_2$ Th. Pikrinsäure. Sie krystallisirt in grofsen rothen Säulen. Die Farbe ist etwas bräunlicher wie die der entsprechenden Anthracenverbindung, was sich am Deutlichsten beim Zerreiben erkennen läfst. In Benzol und absolutem Alkohol löst sie

sich in der Wärme ziemlich reichlich, in der Kälte sehr wenig. Als Lösungsmittel sind die hoch siedenden Theeröle vorzuziehen. Ein zu grofser Ueberschufs der Lösungsmittel besonders von Alkohol zersetzt die Verbindung. Sie ist in dieser Beziehung weniger beständig, als die Pyren-Pikrinsäure, aber nicht so leicht zersetzbar, wie die Anthracen-Pikrinsäure. Sie schmilzt bei 182° und läfst sich selbst bei vorsichtigem Erhitzen zum Theil sublimiren. Wasser und Alkalien zerlegen sie leicht. Da das Carbozol mit den Mineralsäuren keine Verbindung eingeht und die Carbazol-Pikrinsäure vollkommen den Character der Pikrinsäureverbindungen der Kohlenwasserstoffe besitzt, so ist sie wohl am Richtigsten als eine diesen analoge Substanz zu betrachten.

Die Analysen führen zu obiger Formel :

1,7814 Grm. gaben 0,7492 $C_{12}H_9N$ und 1,1112 $C_6H_2(NO_2)_3ONH_4$.

1,8673 Grm. gaben 0,7826 $C_{12}H_9N$ und 1,1611 $C_6H_2(NO_2)_3ONH_4$.

	Berechnet		Gefunden	
$C_{12}H_9N$	167	42,13	42,05	42,14
$C_6H_2(NO_2)_3OH$	229	57,87	58,06	57,89
	396	100,00.		

Acetylcarbazol, $C_{12}H_8(C_2H_3O)N$.

Beim Erwärmen von Chloracetyl mit Carbazol auf 100° bleibt selbst nach längerer Zeit noch viel Carbazol unverändert, und es läfst sich daher die leichter lösliche Acetylverbindung nicht frei von demselben erhalten. Die Analysen ergaben Zahlen, die in der Mitte zwischen den für die beiden Körper berechneten stehen. Gleichzeitig bilden sich Nebenproducte, welche den Röhreninhalt violett oder blau färben und die auf Wasserzusatz sich als rothgefärbte Substanzen mit dem Acetylcarbazol ausscheiden und dessen Reindarstellung erschweren. Bei Anwendung einer höheren Temperatur wie 100° entstehen fast nur braune Zersetzungsproducte.

Zweckmäfsiger wie Chloracetyl benutzt man Essigsäureanhydrid zur Darstellung der Acetylverbindung. Man kann hier bis 250° erhitzen, ohne dafs gefärbte oder unkrystallisirbare Producte entstehen und kann bei Anwendung einer hohen Temperatur das Carbazol vollständig in Acetylcarbazol verwandeln. Bei etwa sechsstündigem Erwärmen auf 160° war noch ziemlich viel unverändertes Carbazol vorhanden. Die Analyse des einmal umkrystallisirten Products gab 82,1 pC. Kohlenstoff und 5,5 pC. Wasserstoff, während Acetylcarbazol 80,4 und 5,3, Carbazol aber 86,2 und 5,4 pC. verlangt. Da die Trennung beider Substanzen schwierig ist, so wendet man vortheilhafter eine höhere Temperatur an und erwärmt gleiche Theile Carbazol und Essigsäureanhydrid während 6 bis 8 Stunden auf 220 bis 240°.

Der Röhreninhalt war unter diesen Bedingungen auch nach dem Erkalten vollkommen flüssig und hatte sich nur ganz schwach bräunlich gefärbt. Auf Zusatz von Wasser schied sich eine feste Substanz aus, die durch Krystallisation aus Alkohol, den man zweckmäfsig etwas mit Wasser verdünnt, sofort rein erhalten wurde.

0,2825 Grm. gaben 0,6865 CO_2 und 0,1185 H_2O.

0,2302 Grm. gaben 0,6818 CO_2 und 0,1144 H_2O.

0,2598 Grm. gaben 147 CC. N bei 15,5° und 769,7 MM. Barometerstand.

	Berechnet		Gefunden	
C_{14}	168	80,38	80,53	80,77
H_{11}	11	5,27	5,45	5,52
N	14	6,70	7,00	—
O	16	7,65	—	—
	209	100,00.		

Das Acetylcarbazol krystallisirt aus Wasser, in welchem es selbst in der Wärme nur sehr wenig löslich ist, in feinen weifsen Nadeln, aus verdünntem Alkohol scheidet es sich in länglichen platten Säulen aus. Es löst sich sehr leicht in

Alkohol, Aether und Benzol. Bei 69° schmilzt es und über 360° läfst es sich destilliren, doch zersetzt sich dabei ein erheblicher Theil. Sublimiren läfst es sich nur äufserst schwierig. Vollkommen von Carbazol befreit färbt es Schwefelsäure, die etwas Salpetersäure enthält, nicht grün, so dafs sich Beimengungen von Carbazol leicht durch diese Reagentien erkennen lassen.

Mit Pikrinsäure bildet es wie das Carbazol eine Verbindung, deren Farbe gelblich-roth ist und die sich leichter in Alkohol und Benzol löst, wie die Carbazol-Pikrinsäure.

Carbazolin, $C_{12}H_{15}N$.

Das Carbazolin bildet sich beim Erwärmen von Carbazol mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 200 bis 250°. Diese Darstellung hat, wie alle unter diesen Umständen ausgeführten Reductionen, den Uebelstand, dafs sich bei der hohen Temperatur grofse Mengen von Phosphorwasserstoff bilden und in Folge dessen die Röhren leicht explodiren. Um diefs zu vermeiden durften wir bei unseren ersten Versuchen, bei denen wir dreimal so viel Jodwasserstoffsäure (127° Siedepunkt) wie Carbazol anwendeten, unsere Röhren höchstens mit 3 Grm. Carbazol und 1 Grm. amorphem Phosphor füllen. Wir haben zu diesen Versuchen Anfangs leicht schmelzbare Glasröhren benutzt, uns aber bald überzeugt, dafs Verbrennungsröhren, wie sie Carius für seine analytische Methode empfiehlt, vorzuziehen sind. Unsere Angaben beziehen sich auf derartige Röhren von 50 bis 60 CC. Inhalt. Eine Reihe von Versuchen lehrte uns, dafs sich die Menge Phosphor, die man ohne Gefahr in eine Röhre bringen kann, dadurch steigern läfst, dafs man weniger Jodwasserstoffsäure anwendet, und so gelangten wir schliefslich dahin, dafs wir von dieser nur so viel nahmen, dafs der Wassergehalt derselben genügte, um aus dem sich ausscheidenden Jod und dem Phosphor wieder Jodwasserstoff

und phosphorige Säure zu bilden. Wir konnten alsdann doppelt so viel Phosphor in eine Röhre bringen und verbrauchten nur sehr wenig Jodwasserstoffsäure.

Folgende Verhältnisse haben wir alsdann benutzt. 6 Grm. Carbazol, 2 Grm. Phosphor und 7 bis 8 Grm. Jodwasserstoffsäure wurden 8 bis 10 Stunden auf 220 bis 240° erwärmt. Es ist nicht zweckmäfsig, die Temperatur höher zu steigern, da die Ausbeute alsdann geringer wird. Nach dem Erkalten müssen die Röhren vorsichtig geöffnet werden, weil sie immer freien Phosphorwasserstoff enthalten. Der Inhalt der Röhre ist fast vollkommen fest und besteht zum Theil aus Krystallen, zum Theil aus einer braunen und einer syrupartigen, phosphorige Säure enthaltenden Masse. Derselbe wird mit heifsem Wasser aus den Röhren herausgespült und einige Zeit mit demselben gekocht, um alles jodwasserstoffsaure Carbazolin zu lösen. Von der mehr oder weniger klebrigen ungelöst gebliebenen Substanz wird abfiltrirt und aus der Lösung das Carbazolin mit Ammoniak oder Natronlauge gefällt. Die ausgeschiedenen und mit Wasser ausgewaschenen Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisirt. Besonders bei der Darstellung der Derivate hat sich gezeigt, dafs es nöthig ist, das Carbazolin durch Krystallisation von den geringen Beimengungen, die mit in die wässerige Lösung übergehen und durch Ammoniak sich auch ausscheiden, zu befreien. Die Ausbeute an Carbazolin betrug trotz vieler Versuche nur 50 bis 60 pC. des angewandten Carbazols.

Analyse und Dampfdichtebestimmung des Carbazolins.

0,2066 Grm. gaben 0,6315 CO_2 und 0,1656 H_2O.

0,2347 Grm. gaben 0,7238 CO_2 und 0,1908 H_2O.

0,5939 Grm. gaben 40 CC. N bei 15° und 763,6 MM. Barometerstand.

	Berechnet		Gefunden	
C_{12}	144	83,24	83,26	83,25
H_{15}	15	8,67	8,90	8,95
N	14	8,09	7,92	—
	173	100,00.		

Die Dampfdichtebestimmung wurde im Schwefeldampf ausgeführt.

Gefäfs mit Luft	23,0895 Grm.
Gefäfs mit Carbazolin	23,2950 „
Inhalt des Gefäfses	152,5 CC.
Zurückgebliebene Luftblase	14,5 CC.
Temperatur der Wage	12,5°

Gefunden wurde hiernach die Dampfdichte = 6,06, während die Rechnung 5,99 verlangt.

Eigenschaften und Verhalten des Carbazolins. — Diese Verbindung zeichnet sich durch ihr grofses Krystallisationsvermögen aus. Fällt man sie durch eine stärkere Base aus den Lösungen ihrer Salze, so verwandelt sich der Anfangs nur aus mikroscopischen Nadeln bestehende Niederschlag nach kurzer Zeit in ziemlich grofse Krystalle von derselben Form, welche zum Theil auf der Flüssigkeit schwimmen und aus derselben hervorragen. Aus den Lösungen in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. bilden sich beim Abkühlen oder Verdampfen lange, seideglänzende, weifse, flache Nadeln oder Säulen, die sich häufig büschelförmig aneinander lagern. Auch bei der Sublimation, die schon unter 100° beginnt, erhält man sie in Nadeln. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 99° und bei 296 bis 297° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) destillirt sie.

In Wasser löst sich das Carbazolin nur sehr wenig, dagegen sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt es sich leicht. Das Carbazolin hat einen eigenthümlichen Geruch, der besonders beim Erwärmen stark und stechend auftritt.

Säuren gegenüber verhält es sich wie eine schwache Base. Es bilden sich Salze, die sich durch ihre leichte Löslichkeit in Wasser wie in Alkohol auszeichnen. Wir haben deshalb auch das schwefelsaure Salz nicht in fester Form erhalten können. Diejenigen der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure sind weiter unten beschrieben. Aus den Lösungen des Carbazolins in Essigsäure wurde beim Abdampfen die freie Base erhalten. Mit Pikrinsäure liefs sich keine Verbindung darstellen.

Das Carbazolin ist charakterisirt durch seine leichte Oxydirbarkeit. Eisenchlorid färbt die Lösungen der Base in Salzsäure sofort dunkelbraun und in der Kälte scheiden sich nach und nach, beim Erwärmen dagegen rasch schmutzig grüngelbe Flocken aus, die unter dem Mikroscop krystallinisch erscheinen, deren Zusammensetzung aber noch zu ermitteln ist. Das Eisenchlorid wird bei dieser Reaction zu Chlorür reducirt. Braune in Säuren unlösliche Körper entstehen auch aus den Lösungen der Carbazolinsalze durch Kaliumbichromat oder übermangansaures Kalium. Platinchlorid wirkt gleichfalls oxydirend auf chlorwasserstoffsaures Carbazolin und es läfst sich deshalb ein Platindoppelsalz dieser Base nicht erhalten. Harzige braune Substanzen entstehen auf Zusatz von Bromwasser zu der Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes.

Carbazolin löst sich in Salpetersäure (1,45 spec. Gewicht) in der Kälte mit rothbrauner Farbe unter Zischen auf. Die Reaction ist sehr heftig, man darf deshalb nur geringe Mengen auf einmal eintragen. Auf Wasserzusatz scheidet sich eine gelbe Verbindung aus, die keine basischen Eigenschaften mehr besitzt und die der Analyse nach aus Di- und Tri- oder Tetranitrocarbazolin besteht. Diese Verbindungen sollen erst beschrieben werden, nachdem dieselben vollkommen rein isolirt worden sind.

Durch eine Verbrennungsröhre, die über Gas bis zum Glühen erwärmt ist, geleitet, geht das Carbazolin unverändert durch. Als eine stark glühende Porcellanröhre benutzt wurde, trat vollständige Zerstörung ein.

Eine sehr eigenthümliche Veränderung erleitet das Carbazolin, wenn man es in das chlorwasserstoffsaure Salz verwandelt und diefs direct über freiem Feuer oder in einem Oel- oder Sandbade auf etwa 250 bis 300° erwärmt. Es verliert, wie weiter unten genauer beschrieben werden wird, zwei Atome Wasserstoff und verwandelt sich in einen Körper, der keine basischen Eigenschaften besitzt und den wir vorläufig als Hydrocarbazol bezeichnen. Derselbe hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{13}N$.

Jodäthyl verwandelt das Carbazolin leicht in äthylirte Derivate und durch Chloracetyl oder Essigsäureanhydrid wird die Acetylgruppe eingeführt. Diese neuen Verbindungen werden in der zweiten Abhandlung beschrieben werden.

Durch Jodwasserstoffsäure läfst sich bei höherer Temperatur das Stickstoffatom in Form von Ammoniak eliminiren. Wir erhielten beim Erhitzen der Base mit Jodwasserstoff und Phosphor auf etwa 300 bis 360° als Hauptproduct einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{12}H_{20}$, der bei ungefähr 225° siedet. Wir werden ihn genauer beschreiben, nachdem wir mehr dieses schwierig darstellbaren Körpers gewonnen haben. Vermuthlich ist er als ein Hydrür des Diphenyls zu betrachten.

Chlorwasserstoffsaures Carbazolin, $C_{12}H_9N$, HCl. — Aus der Auflösung des Carbazolins in Salzsäure wurde diese Verbindung nicht krystallisirt erhalten, da sie sich auch aus den concentrirtesten Lösungen weder beim Erkalten noch beim Verdampfen über Schwefelsäure oder im Wasserbad in fester Form ausschied, sondern als syrupartige Masse zurückblieb. In Form von Krystallen liefs sie sich aber durch Einleiten

von Chlorwasserstoffgas in eine Auflösung von Carbazolin in absolutem Aether gewinnen. Sie schied sich hierbei Anfangs ebenfalls als syrupartige Masse aus, die aber, als sie mit dem Aether stehen blieb, sich nach und nach in Krystalle verwandelte. Erst nach ein bis zwei Tagen war die ganze Masse fest geworden. Die mit Aether ausgewaschenen und über Schwefelsäure getrockneten Krystalle gaben bei der Analyse folgende Zahlen :

0,1858 Grm. lieferten 0,1254 AgCl und 0,0010 Ag.

0,1904 Grm. lieferten 0,1274 AgCl.

	Berechnet	Gefunden	
Cl	16,94	16,86	16,53.

Die Krystalle bestehen aus dicken harten Tafeln.

In Wasser, Alkohol und Benzol löst sich dieses Salz aufserordentlich leicht, dagegen wenig in absolutem Aether und Schwefelkohlenstoff. An trockener Luft ist es beständig. Die Veränderung, die es beim Erhitzen erleidet, ist schon beim Verhalten des Carbazolins angeführt worden.

Bromwasserstoffsaures Carbazolin, $C_{12}H_9N$, HBr, wird durch Auflösung der Base in verdünnter Bromwasserstoffsäure erhalten. Aus der hinreichend concentrirten Lösung krystallisirt es in Tafeln, wenn die Ausscheidung nicht schon in der Wärme beginnt; ist die Lösung noch warm, so bildet es zuerst eine flüssige Masse, die nach und nach in der Kälte krystallinisch wird. In heifsem Wasser löst es sich sehr leicht, weniger in kaltem. Auch in Alkohol ist es leicht löslich, aber kaum in Aether. Beim Erhitzen zersetzt es sich in derselben Weise, wie das chlorwasserstoffsaure Carbazolin.

0,2733 Grm. gaben 0,1667 AgBr und 0,0023 Ag.

	Berechnet	Gefunden
Br	32,26	32,04.

Jodwasserstoffsaures Carbazolin, $C_{12}H_9N$, HJ. — Dieses Salz läfst sich aus dem durch Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor auf Carbazol erhaltenen Röhreninhalt oder durch

Auflösen von Carbazolin in verdünnter jodfreier Jodwasserstoffsäure gewinnen. Im ersteren Fall mufs man das durch Ausziehen mit Wasser erhaltene Filtrat stark concentriren und die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle zuerst mit Wasser auswaschen und dann durch Behandeln mit Aether von denselben gewöhnlich anhaftenden Beimengungen befreien.

0,2002 Grm. gaben 0,3744 CO_2 und 0,0666 H_2O.

0,2275 Grm. gaben 0,1768 AgJ.

0,2836 Grm. gaben 0,1870 AgJ und 0,0011 Ag.

	Berechnet	Gefunden	
C	51,2	51,0	—
H	3,6	3,7	—
J	42,1	41,8	41,5.

Das jodwasserstoffsaure Carbazolin bildet ziemlich grofse Tafeln, die sich in verschiedenen Formen aneinander lagern. In heifsem Wasser löst es sich sehr reichlich, weniger in kaltem. In Alkohol und Benzol ist es leicht, aber kaum in absolutem Aether löslich.

Hydrocarbazol, $C_{12}H_{13}N$.

Bei der Beschreibung des Carbazolins wurde das auffallende Verhalten des chlorwasserstoffsauren Salzes schon erwähnt, welches beim Erhitzen unter Verlust von zwei Atomen Wasserstoff und Salzsäure sich in eine neue nicht basische Verbindung verwandelt :

$$C_{12}H_{15}N, HCl = C_{12}H_{13}N + H_2 + HCl.$$

Um diese Umwandlung zu bewirken löst man das Carbazolin in Salzsäure und wendet je nach der Menge eine Retorte oder ein langes Reagensrohr an und dampft das entstandene Salz bis zur Syrupconsistenz ein. Da dieses Abdampfen zuletzt schwierig ist, so kann man auch vortheilhaft das Carbazolin in Aether oder Schwefelkohlenstoff lösen, Chlorwasserstoffgas einleiten und dann das Lösungsmittel durch Verdampfen

entfernen. Der zurückbleibende Syrup wird nun auf eine Temperatur von etwa 300° erwärmt, indem man die Retorte mit aufsteigendem Hals oder das Reagensrohr direct auf dem Sandbad erhitzt, so dafs die Masse in ein gelindes Sieden kommt, sich in dem kälteren Theil des Gefäfses condensirt und wieder zurückfliefst. Man kann statt des Sandbades auch ein Oelbad anwenden und bis auf die angegebene Temperatur erwärmen. Es entweicht Salzsäure und freier Wasserstoff und gleichzeitig tritt ein höchst penetranter und unangenehmer Geruch auf. Die an den Wandungen des Gefäfses sich condensirende Masse wird um so krystallinischer, je weiter die Reaction fortschreitet und zuweilen sublimiren grofse Blättchen.

Man mufs mehrere Stunden erwärmen, um die Zersetzung vollständig oder nahezu vollständig zu machen. Das unveränderte Carbazolin wird durch Ausziehen mit verdünnter Salzsäure oder leichter vollständig durch Auflösen der entstandenen Masse in Alkohol und Ausfällen des Hydrocarbazols durch angesäuertes Wasser und Auswaschen entfernt. Der bräunlich gefärbte Niederschlag besteht der Hauptmenge nach aus der der Formel $C_{12}H_{13}N$ entsprechenden Verbindung, läfst sich aber sehr schwierig reinigen. Wiederholtes Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol liefert schliefslich das bei etwa 120° schmelzende Hydrocarbazol, welches bei 325 bis 330° destillirt. In Alkohol, Aether und Benzol löst es sich sehr leicht, nicht in Wasser. Gegen Säuren verhält es sich indifferent, mit Pikrinsäure aber bildet es die unten beschriebene Verbindung.

0,2242 Grm. gaben 0,6892 CO_2 und 0,1517 H_2O.

0,2178 Grm. gaben 0,6685 CO_2 und 0,1590 H_2O.

0,5373 Grm. gaben 35 CC. N bei 11,6° C. und 753,6 MM. Barometerstand.

	Berechnet		Gefunden	
C_{12}	144	84,2	83,9	83,7
H_{13}	13	7,6	7,5	8,1
N	14	8,2	7,7	—
	171	100,0.		

Aus den Lösungen wird es in undeutlichen, häufig warzenförmig gruppirten Krystallen erhalten, die unter dem Mikroscop tafelförmig erscheinen. Es besitzt einen unangenehmen, dem Naphtylamin ähnlichen Geruch.

Neben dem Carbazol entstehen noch andere Producte und wurden bei einigen Analysen Zahlen erhalten, die noch mehr wie die obigen von den berechneten abweichen, aber doch bestätigen, dafs das Product der Hauptmenge nach aus Hydrocarbazol gebildet ist.

Durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird dasselbe sehr viel leichter wie Carbazol in Carbazolin verwandelt. Es genügt hierzu, diese Substanzen zusammen bis zum Siedepunkt der Jodwasserstoffsäure zu erwärmen.

Die grofse Schwierigkeit der Gewinnung des Hydrocarbazols in reinem Zustand hat es uns bisher unmöglich gemacht, das Verhalten desselben eingehender zu studiren.

Mit Pikrinsäure verbindet sich das Hydrocarbazol unter denselben Umständen wie das Carbazol und bildet einen in braunen Blättchen krystallisirenden Körper von der Formel $C_{12}H_{13}N, C_6H_2(NO_2)_3OH$. Dieser löst sich leicht in Alkohol und Benzol änd wird durch Wasser und Alkalien wie die Carbazol-Pikrinsäureverbindung zersetzt. Auch bei dieser Substanz gaben die Analysen Zahlen, die nicht so gut stimmen, wie es sonst bei den ähnlichen Körpern der Fall ist, doch beweisen dieselben die Richtigkeit obiger Formel.

0,6117 Grm. gaben 0,3808 $C_6H_2(NO_2)_3ONH_4$ und 0,2600 $C_{12}H_{13}N$.

0,5835 Grm. gaben 0,3545 $C_6H_2(NO_2)_3ONH_4$.

	Berechnet	Gefunden	
$C_{12}H_{13}N$	42,75	42,5	—
$C_6H_2(NO_2)_3OH$	57,25	57,9	56,6
	100,00.		

In welcher Beziehung das Hydrocarbazol zum Carbazol steht, wird sich erst entscheiden lassen, wenn auch die Constitution des Carbazolins aufgeklärt ist. Wir enthalten uns deshalb vorläufig, irgend eine Ansicht zu äufsern.

Ueber die Dampfdichten einiger hochsiedender aromatischer Verbindungen;

von *Carl Graebe.*

(Eingelaufen den 10. Juni 1872.)

Durch die bei der Untersuchung des Carbazols ausgeführte Dampfdichtebestimmung wurde ich veranlafst, als Controle früherer Untersuchungen die Dampfdichten einiger hochsiedender organischer Verbindungen zu bestimmen. Ich bediente mich dazu des von Deville und Troost beschriebenen Apparats und wählte Schwefeldampf zur Hervorbringung der erforderlichen Temperatur, da der Siedepunkt der untersuchten Substanzen zum Theil höher wie der des Quecksilbers lag. Der ausführlichen Beschreibung der Methode in Ann. chim. phys. [3] 58, 257 habe ich nichts Specielleres hinzuzufügen. Der Apparat zum Erwärmen wurde in der gleichen Weise aus einer Quecksilberflasche hergestellt, und als Gefäfs, in dem die zu untersuchenden Verbindungen in Dampf ververwandelt wurden, Rundkolben aus weifsem Glas von 150 bis 180 CC. Inhalt benutzt. Die Auswahl der Glaskolben hat mir keine Schwierigkeiten bereitet. Ein Luftthermometer zur Controle der Temperatur habe ich nicht benutzt, da dasselbe nach den Angaben der französischen Chemiker überflüssig ist und man, nachdem etwa 300 Grm. Schwefel überdestillirt sind, annehmen darf, dafs die Temperatur im Innern des Apparats 440° beträgt.

Die gefundenen Zahlen sind im Allgemeinen 0,1 bis 0,2 zu hoch, also hinreichend genau, um zur Bestimmung der Molecularformel brauchbar zu sein, und überhaupt so genau, wie man es bei dieser hohen Temperatur und den verhältnifsmäfsig nicht sehr grofsen Gefäfsen erwarten kann. Ich

hielt es aber bei den unter sich so gut stimmenden Zahlen, wie sie z. B. das Carbazol, für welches die gefundenen Werthe in der vorhergehenden Abhandlung angeführt sind, ergeben hat, nicht für nöthig, gröfsere Gefäfse und folglich mehr Substanz anzuwenden. Bei den meisten Versuchen blieb nur eine höchst unbedeutende, für das Resultat nicht in Betracht kommende Luftblase zurück. Von den untersuchten Substanzen hatten sich bei 440° höchstens Spuren zersetzt, was ich in jedem einzelnen Fall durch Untersuchung des im Kolben zurückgebliebenen Antheils controlirt habe. Da der Barometerstand während des Versuchs constant blieb und sich niemals erheblich von 760 MM. unterschied, so habe ich ihn nicht mit in Rechnung gebracht. Dagegen habe ich noch nachträglich die Ausdehnung des Glases berücksichtigt, da diese von erheblicherem Einflufs ist, und daher rührt die Differenz der im Folgenden berechneten Werthe mit den in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft (5, 15) angeführten. Sie ist aber durchweg etwas geringer wie 0,1.

Bei der Angabe der beobachteten Gröfsen habe ich folgende Bezeichnung gewählt, um die Resultate kürzer zusammenfassen zu können :

B = Gewicht des Glaskolbens + Luft.

B′ = Gewicht des Glaskolbens + Dampf.

V = Volum des Glaskolbens in Cubikcentimetern.

l = Gröfse der Luftblase in Cubikcentimetern.

t = Temperatur des Zimmers, in dem der Glasballon mit Luft gewogen und das Volum desselben gemessen wurde.

Bei der Berechnung wurde die Ausdehnung des Glases zu 0,0000313 und die Temperatur des siedenden Schwefels zu 440° C. angenommen.

Die Ausführung der Bestimmungen ist eine so einfache und bequeme, dafs sie für die beständigen hochsiedenden organischen Verbindungen allgemeiner angewendet zu werden verdient, als es bisher geschehen ist.

Anthrachinon. — A. W. Hofmann hat vor einiger Zeit durch eine in dem von ihm construirten Apparat ausgeführte Dampfdichtebestimmung des Chinons gezeigt, dafs die bisher allgemein für dasselbe angenommene Formel $C_6H_4O_2$, der ich auch in meiner ersten Publikation über die Constitution des Chinons den Vorzug vor der verdoppelten gab, der Moleculargröfse im Dampfzustand entspricht. Hierdurch wurde auch die Annahme, dafs alle Chinone eben so viel Kohlenstoffatome enthalten, als die Kohlenwasserstoffe, von denen sie sich herleiten, sehr wahrscheinlich. Für die Berechtigung dieser Verallgemeinerung des beim Chinon gefundenen Resultats liefert die Dampfdichtebestimmung des Anthrachinons eine Stütze.

Nach dem Gay-Lussac'schen Verfahren läfst sich die Dampfdichte des Anthrachinons nicht ermitteln, da dieses höher wie 360° siedet. Im Schwefeldampf konnte aber die Bestimmung ausgeführt werden und sie ergab ein der Formel $C_{14}H_8O_2$ entsprechendes Resultat.

Beobachtet wurde :

B = 24,1824; B' = 24,5790; V = 167 CC.; t = 12,5°.

	Gefunden	Berechnet
Dampfdichte	7,35	7,20.

Eine Dichtebestimmung des Chrysochinons und des Pyrochinons habe ich nicht versucht, da diese Verbindungen nicht unzersetzt flüchtig sind.

Pyren. — Für das Pyren war ich auf Grund von Analysen des Kohlenwasserstoffs und seiner Derivate zur Formel $C_{16}H_{10}$ gelangt. Dieselbe wird durch eine Dampfdichtebestimmung bestätigt.

B = 20,7810; B' = 21,1590; V = 160; t = 9,0.

	Gefunden	Berechnet
Dampfdichte	7,19	7,0.

Acenaphten. — Das zu dieser Untersuchung benutzte Material habe ich mir aus Rohanthracen in der Art isolirt, dafs ich die in Schwefelkohlenstoff leicht löslichen Antheile

der fractionirten Destillation unterwarf, bis eine von 270 bis 280° (uncorrigirt) siedende Portion erhalten wurde. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol besafs der Kohlenwasserstoff die von Berthelot für Acenaphten angegebenen Eigenschaften. Die Reindarstellung desselben war eine sehr mühsame und die Ausbeute eine geringe.

Den Schmelzpunkt fand ich bei 99 bis 100°, während Berthelot etwas über 100° angiebt. Der Siedepunkt lag bei 280 bis 285° (corrigirt). Mit Pikrinsäure lieferte er aus alkoholischer Lösung die in langen röthlich-gelben Nadeln krystallisirende Pikrinsäureverbindung, deren bisher nicht bekannter Schmelzpunkt bei 122,5° liegt. Wie bei all diesen Pikrinsäureverbindungen wird beim Schmelzen die Farbe dunkler, und wenn sie längere Zeit im geschmolzenen Zustand erhalten wird, tritt Zersetzung ein, indem Kohlenwasserstoff sublimirt.

Aufser der Herstammung und den Eigenschaften beweisen folgende Analysen, dafs ich dieselbe Verbindung wie Berthelot erhalten habe.

0,2005 Grm. Acenaphten lieferten 0,1169 H_2O und 0,6860 CO_2.

0,2532 Grm. Acenaphten lieferten 0,1534 H_2O und 0,8646 CO_2.

0,2000 Grm. Acenaphten lieferten 0,1148 H_2O und 0,6855 CO_2.

	Berechnet		Gefunden		
C_{12}	144	93,51	93,51	93,12	93,48
H_{10}	10	6,49	6,48	6,72	6,38
	154	100,00.			

1,5467 Grm. Acenaphtenpikrinsäure lieferten 0,9852 $C_6H_2(NO_2)_3ONH_4$.

1,2606 Grm. Acenaphtenpikrinsäure lieferten 0,8027 $C_6H_2(NO_2)_3ONH_4$.

1,4754 Grm. Acenaphtenpikrinsänre lieferten 0,9405 $C_6H_2(NO_2)_3ONH_4$.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$	Gefunden		
Pikrinsäure	59,8	59,4	59,3	59,4.

Die Dampfdichtebestimmung bestätigt obige Formel.

B = 23,5735; B' = 23,7870; V = 185; l = 2,5; t = 19°.

	Gefunden	Berechnet
Dampfdichte	5,31	5,38.

Zur genaueren Charakterisirung des Acenaphtens stelle ich im Folgenden die Eigenschaften desselben mit denen der übrigen ähnlichen festen Bestandtheile des Steinkohlentheers zusammen und füge die von mir gefundenen Schmelzpunkte der Pikrinsäureverbindungen hinzu.

	Eigenschaften der Theerbestandtheile			Eigenschaften der entsprechenden Pikrinsäureverbindungen		
	Siedepunkt	Schmelzpunkt	Löslichk. in Alkohol u. Benzol	Farbe	Schmelzpunkt	Verhalten gegen Alkohol
Naphtalin	217°	79°	leicht	gelb	149,5°	sehr beständig
Acenaphten	280-285	99-100	leicht	orange	122,5	sehr beständig
Carbazol	354	238	schwer	roth	182	ziemlich beständig
Anthracen	etwa 360	213	schwer	roth	138	unbeständig
Pyren	höher wie Anthracen	142	ziemlich leicht	bräunlich-roth	217	sehr beständig
Chrysen	höher wie Pyren	250	sehr schwer	gelbroth	163	unbeständig

Phtalsäureanhydrid. — Für kein Anhydrid einer organischen Säure, welche zwei Carboxylgruppen enthält, war bisher durch eine Dampfdichtebestimmung festgestellt worden, ob die allgemein angenommene Ansicht, dafs die Anhydridbildung in dem Molecul der Säure selbst und nicht zwischen zwei Moleculen stattfindet, richtig ist. Für die Phtalsäure war die definitive Entscheidung der Frage, ob die Formel $C_8H_4O_3$ beizubehalten oder durch die verdoppelte zu ersetzen ist, besonders wichtig, da nur bei Annahme der ersteren sich es genügend erklärt, dafs die Phalsäure die einzige der drei Benzolbicarbonsäuren ist, die bisher in ein Anhydrid verwandelt werden konnte.

Den Siedepunkt des Phtalsäureanhydrids hatte ich zuerst bei einem Thermometer, das sich nur zum Theil im Dampf befand, bei 277° beobachtet; als der Quecksilberfaden vollkommen bis zu dem Siedepunkt erwärmt war, destillirte es bei 284,5°.

Die Dampfdichtebestimmung ergab folgende Zahlen :

B = 22,4520; B′ = 22,6660; V = 165,5; l = 3,0; t = 9,7; daraus berechnet sich 5,26; während die Formel $C_8H_4O_3$ die Zahl 5,12 verlangt.

Acridin. — Eine Dampfdichtebestimmung ist für die Kenntnifs dieser Base besonders wichtig, weil Caro und ich bei der Untersuchung derselben zu keinem ganz bestimmten Resultat in Bezug auf die Moleculargröfse gelangten. Die Formel $C_{24}H_{18}N_2$ erschien uns wahrscheinlicher, als die halb so grofse, da wir aus dem Acridin durch Reduction die Verbindung $C_{24}H_{20}N_2$ erhalten hatten und die Untersuchung des chlorwasserstoffsauren Salzes zu zwei Verhältnissen führte, unter denen sich Base und Säure verbinden können. Die Dampfdichtebestimmung beweist aber, dafs dem Acridin die Formel $C_{12}H_9N$ zukommt, dafs es also dieselbe Zusammensetzung wie der zweite bisher bekannte stickstoffhaltige Begleiter des Anthracens, wie das Carbazol hat.

Beobachtet wurde :

B = 25,7215; B′ = 26,0515; V = 180; t = 11,8; woraus sich die Dampfdichte = 6,02 ergiebt, während die Rechnung 5,85 verlangt.

Bei Anwendung von etwas weniger reinem Material, bei welchem der im Kolben zurückgebliebene Antheil stark dunkel gefärbt war, wurde die noch etwas höhere Zahl 6,30 gefunden, welche aber auch die einfache Formel bestätigt.

Nach diesem Ergebnifs bedürfen die Formeln zweier von Caro und mir beschriebenen Salze einer neuen Interpretation.

Die Thatsache, dafs bei der Analyse des chlorwasserstoffsauren Salzes meist viel weniger Chlor erhalten wurde, als der Formel $C_{12}H_9N$, HCl entspricht, obwohl die Salze gut krystallisirt waren und kein freies Acridin beigemengt enthielten, mufs nach dem Ergebnifs der Dampfdichtebestimmung auffallend erscheinen. Ich habe deshalb nochmals das salzsaure Acridin analysirt und kann die früheren Angaben, dafs nur aus stark saurer Lösung das normale Salz sich ausscheidet und beim Umkrystallisiren aus Wasser chlorärmere sich bilden, vollkommen bestätigen. Es ist mir schliefslich geglückt, ein zweites Salz von constanter Zusammensetzung zu erhalten, welches der Formel $3 C_{12}H_9N$, 2HCl entspricht, so dafs bei dem Acridin ähnliche Salze auftreten, wie sie W. Lossen beim Hydroxylamin beobachtet hat. Hiernach wird man auch dem früher von uns beschriebenen sauren schwefelsauren Salz die ungewöhnliche Formel $4 C_{12}H_9N$, $3 H_2SO_4$ zuertheilen dürfen, da sie hinreichend durch die von Caro und mir mitgetheilten Analysen begründet wird.

Ich werde diese eigenthümlichen Verhältnisse, unter denen das Acridin sich mit Säuren verbindet, jetzt weiter verfolgen, nachdem ich durch die Freundlichkeit des Herrn Dr. Glaser wieder mit Material versehen worden bin.

Die Formeln der übrigen von Caro und mir beschriebenen Salze, sowie der Substitutionsproducte des Acridins lassen sich alle halbiren, bedürfen daher keiner neuen Besprechung. Für das Hydroacridin ist diese Halbirung unserer Analysen wegen, die scharf mit der Formel $C_{24}H_{20}N_2$ übereinstimmen, vorläufig nicht möglich, doch werde ich auch diese Verbindung nochmals untersuchen, da es sich bei der Wahl zwischen obiger Formel und der einfacheren $C_{12}H_{11}N$ nur um sehr geringe Differenzen im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt handelt.

Chrysen. — Ich habe auch versucht, die Dampfdichte des Chrysens zu bestimmen, erhielt aber zu hohe Zahlen, was jedenfalls daher rührt, dafs der Siedepunkt dieses Kohlenwasserstoffs dem des Schwefels zu nahe liegt. Bei gelblich gefärbtem Chrysen war auch der Rückstand im Kolben stark dunkel gefärbt, bei weifsem Chrysen aber, welches ich Herrn Dr. Liebermann verdanke, blieb es bei 440° vollkommen unverändert. Auch der Verlauf der Bestimmung zeigte, dafs der Siedepunkt des Chrysens zu hoch liegt, um eine Dampfdichtebestimmung im Schwefeldampf ausführen zu können. Während bei allen anderen in dieser Mittheilung erwähnten Körpern die Destillation plötzlich eintrat, sowie der Schwefeldampf mit dem Kolben in Berührung kam, begann das Chrysen erst zu entweichen, nachdem schon Schwefel angefangen hatte aus dem Dampfdichteapparat abzudestilliren, und war es bei dem Chrysen nicht möglich, so lange zu erwärmen, bis kein Entweichen brennbarer Gase mehr auftrat. Die Kolben waren aber nach dem Erkalten vollkommen luftleer, so dafs diese Erscheinung nicht von einer Zersetzung herrühren konnte. Die gefundenen Zahlen stimmen unter sich, wie es nach dem ganzen Verlauf der Bestimmung zu erwarten war, nicht überein. Es wurden die Dichten 9,6, 11,7 und 10,8 gefunden, während die Formel $C_{18}H_{12}$ 7,9 verlangt.

Königsberg in Preufsen, 5. Juni 1872.

Vorläufige Mittheilungen;

von *Eduard Linnemann.*

(Eingelaufen den 4. Juni 1872.)

---

1) Eine eingehende Untersuchung der acrylsauren Salze, dargestellt aus durch fractionirte Destillation im Pl. A. gereinigter Acrylsäure, ergab, dafs diese Salze in den wesentlichsten Eigenschaften, einige auch in ihrer Zusammensetzung abweichen von den Beschreibungen, wie sie bis jetzt vorliegen.

So ist das Natronsalz luftbeständig, und die wässerige Lösung des Silbersalzes läfst sich ohne Reduction kochen und im Wasserbade zur Trockne bringen. Das Bleisalz krystallisirt mit einem auch über Schwefelsäure nicht weggehendem Wassergehalt und liefert zwei verschiedene in Wasser lösliche basische Salze.

2) Das Product der freiwilligen Umwandlung von Acrylsäure schwillt in Wasser und Alkohol allmälig auf, um sich als eine dem Gummi vergleichbare Säure zu lösen. Diese hat zwar in ihrem Verhalten gegen Metallsalze die gröfste Aehnlichkeit mit der von Wislicenus als Paradipimalsäure bezeichneten Substanz, die Analyse des Bleisalzes ergab indessen eine andere Zusammensetzung.

3) Der aus Acrylsäure dargestellte Chlorpropionsäureäther giebt mit Ammoniak eine *Dilactamidsäure*, für welche sich bis jetzt kein Unterschied von der durch Heintz aus Jodpropionsäure erhaltenen Dilactamidsäure auffinden lassen konnte.

Es unterscheidet sich dieser Chlorpropionsäureäther von dem aus Glycerinsäure erhaltenen Aether ferner durch sein Verhalten gegen Barythydrat. Der aus Glycerinsäure dargestellte Aether liefert hierbei bekanntlich chlorpropionsauren Baryt; der Aether aus Acrylsäure dagegen wird unter Wegnahme von Chlor zersetzt.

4) Das Allylamin verbindet sich mit zwei, das Tetraallylammoniumbromid mit acht Atomen Brom. Die aus dem Allylamin entstehende Substanz ist eine Base und geht beim Behandeln mit Natriumamalgam wieder in Allylamin über.

Das noch in Untersuchung befindliche Allylamin ist aus Jodallyl dargestellt, und es fällt auf, dafs sich zwischen den Siedepunkten dieser beiden Verbindungen die übliche Siedepunktsdifferenz nicht herausstellte.

Wären die bei 139° siedende Acrylsäure und die bei 181° siedende Crotonsäure wirklich homolog, so müfste man sich auf etwas absonderliche Siedepunktsdifferenzen gefafst machen.

5) So wie die zuerst von Wislicenus im August 1870 entdeckte Verbindungsfähigkeit der Acrylsäure und Jodwasserstoffsäure sich auch auf die anderen Haloïdwasserstoffsäuren erstreckt, so scheint auch die später im Mai 1871 von Geromont beobachtete Verbindbarkeit des Bromallyls mit Bromwasserstoff sich vielfach wiederholen zu lassen. So verbindet sich das Chlorallyl mit Salzsäure, wobei indessen nichts Anderes als Propylenchlorid entsteht. Ja selbst auf Jodallyl wirkt Salzsäure theilweise in diesem Sinne ein, wenn hierbei auch viel Isopropyljodür entsteht.

Die Verbindungsfähigkeit mit Haloïdwassserstoffsäuren ist also allen Klassen von Allylverbindungen eigen, und es dürfte eine genaue Untersuchung des Verhaltens der so gebildeten Körper gegen nascirenden Wasserstoff verschiedener Quellen von grofsem Interesse sein.

Lemberg, den 1. Juni 1872.

Ueber die Veränderung einer Bronze durch langes Liegen in der Erde;

von *E. Priwoznik*,
Chemiker am k. k. Hauptmünzamte.

(Der k. Academie der Wissenschaften zu Wien vorgelegt in der Sitzung am 14. März 1872.)

Unter den vom Herrn Ministerialrath v. Schrötter in den alten Kelten-Gräbern am Salzberg bei Halstatt aufgefundenen antiken Gegenständen, von welchen der gröfste Theil bereits wissenschaftlich untersucht ist, befanden sich auch einige Stücke, welche schon ihres auffallenden Aussehens wegen geeignet erschienen, einige Aufmerksamkeit zu erregen und mir von demselben zur chemischen Untersuchung gütigst überlassen wurden.

Es sind diefs Bruchstücke eines nieren- oder traubenförmigen Ueberzuges einer Haue oder Streitaxt aus Bronze, von vorherrschend indigblauer Farbe, im Gewicht von nahe 100 Grm. und einer Dicke von 5 bis 7 MM.; nur an den Enden der Haue beträgt dieselbe gegen 2 Cm.

Die Bruchstücke sind an nur wenigen Stellen der inneren Seite mit einem schwachen hellgrünen Ueberzuge von basisch-kohlensaurem Kupferoxyd bedeckt, und zeigen, genau besehen, an mehreren Stellen eine ungleichartige Schichtung.

Die *erste*, äufsere und zugleich dickste Schicht ist sehr spröde und besitzt eine am Bruche, der im frischen Zustande unvollkommen metallglänzend ist, deutlich erkennbare strahlige Textur. Der Strich ist tief dunkelblau, beinahe schwarz.

Eine Probe hiervon giebt beim Erwärmen etwas Wasser ab, welches sauer reagirt; später entweichen geringe Mengen empyreumatisch riechender Dämpfe und endlich entweicht

Schwefel. Bei rascher Erhitzung entwickelt sich auch Schwefelwasserstoffgas, eine Erscheinung, welche schon bei vielen Schwefelmetallen beobachtet wurde.

Wie das durch Fällung dargestellte Schwefelkupfer, oxydirt sich auch diese Schicht, theilweise mit Wasser bedeckt, und giebt an dasselbe beständig geringe Mengen von schwefelsaurem Kupferoxyd ab, nur geschieht diefs wegen der Dichte der Masse langsamer als bei jenem. Es ist diefs ein Umstand, welchen man mit dem verhältnifsmäfsig seltenen Vorkommen von Einfach-Schwefelkupfer in der Natur in Zusammenhang gebracht hat.

Bei der quantitativen Analyse geschah die Auflösung der möglichst gereinigten Substanz in schwach verdünnter Salpetersäure und zur Bestimmung des Schwefels, wie üblich, unter öfterem Zusatz von Salzsäure und chlorsaurem Kali.

I. 0,5718 Grm. Substanz gaben 1,3388 schwefelsauren Baryt oder 0,1838 Schwefel und 0,461 Kupferoxyd, entsprechend 0,368 Kupfer.

Bei vorsichtigem Erwärmen in einem Glasröhrchen über der kleinsten Flamme des Gasbrenners verloren 0,5405 Grm. Substanz 0,0165 Wasser.

II. 0,4995 Grm. Substanz gaben 0,4055 Kupferoxyd oder 0,3239 Kupfer und 0,0029 Eisenoxyd, d. i. 0,002 Eisen.

0,4655 Grm. Substanz verloren beim Erwärmen 0,014 Wasser.

100 Theile dieser Verbindung enthalten daher:

	I.	II.
Schwefel	32,14	—
Kupfer	64,35	64,84
Eisen	—	0,40
Wasser	3,05	3,00

oder nach Abzug der unwesentlichen Beimengungen vom Mittel aus I. und II.

	Gefunden	Die Formel CuS verlangt
Schwefel	33,22	33,54
Kupfer	66,77	66,46

Die Verbindung ist daher Kupferindig oder Covellin, mit welchem sie in allen Eigenschaften übereinstimmt. Bekanntlich findet sich derselbe meistens als höchst lockerer, poröser und dünner Ueberzug auf Kupferglanz, Kupferkies oder Buntkupfererz und nur selten in derben Massen.

Berechnet man aus der Analyse des krystallisirten Covellins von Leogang in Salzburg die von C. v. Hauer *) gefundenen Zahlen nach Abzug des von der Substanz nicht entfernbaren Chalkopyrits auf 100, so erhält man die mit den letztangeführten gleichfalls hinreichend genau stimmenden Zahlen 34,38 für Schwefel und 65,72 für Kupfer.

Die Bestimmung der Dichte, welche an den schönsten und reinsten Stücken mittelst des Piknometers vorgenommen wurde, ergab bei 28° C. 4,675. Zepharovich **) fand die des krystallisirten Covellins vom letztgenannten Fundorte gleich 4,636.

Die *zweite Schicht* findet sich nur an wenigen Stellen des Ueberzugs und läfst sich nur schwer von der äufseren Schicht trennen. Sie ist von schwarzgrauer Farbe, nur 0,5 MM. dick und giebt beim Erwärmen weder Wasser noch Schwefel ab. Sie besteht der Hauptmasse nach aus Halbschwefelkupfer (Kupferglanz, Cu_2S) und enthält 15 pC. Zinn beigemengt, welches auffallender Weise in der ersten Schicht nicht vorkommt.

Die *dritte Schicht* endlich, welche ebenfalls nur an wenigen Stellen und in sehr kleiner Menge vorhanden war,

*) Sitzungsberichte der k. Acad. der Wissenschaften, math.-naturw. Cl. 1854, 12, 23.

**) Dieselbe Abhandlung.

liefs sich, da sie aus einem feinen schwarzen Pulver bestand, leicht von der zweiten trennen. Sie gab beim Erwärmen Anfangs Wasser, später Spuren von Arsen und gleichfalls keinen Schwefel ab. Diese Schicht enthält 59,8 pC. Halbschwefelkupfer, 23,2 pC. Zinn, 3,4 pC. Wasser, Spuren von Antimon und Nickel, und überdiefs noch, was gewifs nur zufällig ist, nicht unbedeutende Mengen von schwefelsaurem Kalk und etwas Magnesia.

Blei, Zink und Silber, von welchen sich zuweilen geringe Mengen in alten Bronzen finden, waren in keinem Theile der Kruste enthalten. Wegen der an einzelnen Bruchstücken anhaftenden Knochenreste mufste auch auf Phosphorsäure besondere Rücksicht genommen werden; es waren indefs nur geringe Spuren von derselben nachzuweisen.

Nach den von A. v. Schrötter *) veröffentlichten Analysen der in den alten Gräbern bei Halstatt gefundenen Bronzen enthalten dieselben :

Kupfer	90,0 bis 92 pC.
Zinn	6,5 bis 9 „

und noch überdiefs in kleinen Mengen : Eisen, Arsen, Nickel, Silber, Kobalt, Blei und Schwefel.

Wie aus den soeben angeführten Untersuchungen ersichtlich ist, enthält die in Rede stehende Kruste nicht blofs die wesentlichen Bestandtheile der antiken Bronze, sondern auch noch von den zufälligen Beimengungen derselben in kleinen Mengen: Eisen, Arsen, Antimon und Nickel.

Aus diesem Umstande mufs man schliefsen, dafs die Kruste durch eine directe chemische Veränderung, nicht aber durch Ablagerung von aufsen entstanden ist. Offenbar fand eine Wanderung des Zinns und der Nebenbestandtheile von aufsen nach innen statt, da es nicht wahrscheinlich ist, dafs umge-

*) Sitzungsberichte der k. Acad. der Wissensch. phil.-hist. Cl. 27, 177.

kehrt das Kupfer nach aufsen gedrängt wurde, um sich mit dem Schwefel zu verbinden.

Es unterliegt daher keinem Zweifel, dafs die Umwandlung der antiken Bronze durch den directen Einflufs von löslichen Sulfiden oder schwefelwasserstoffhaltigen Gasen bewirkt wurde, mithin auch die Bildung des Covellins hier auf einem anderen Wege erfolgte, als in den Erzlagerstätten.

Diese Ansicht ist auch durch das häufige Auftreten von Schwefelwasserstoff unter der Erdoberfläche gerechtfertigt. Es entwickelt sich aus faulenden schwefelhaltigen organischen Substanzen, und dort, wo diese mit schwefelsauren Salzen vorkommen, entstehen auch lösliche Sulfide. Diese umwandeln metallisches Kupfer, auch wenn sie direct auf dasselbe einwirken, in Schwefelkupfer, welches, wenn die übrigen Umstände hierzu günstig sind, auch in der blauen Modification erscheinen kann. Versuche, welche ich hierüber angestellt habe, ergaben, dafs kupferreiche, der antiken Bronze ähnlich zusammengesetzte Legirungen, bei andauernder Berührung mit gelbem Schwefelammonium sich mit indigblau gefärbtem Einfach-Schwefelkupfer überziehen.

Auch hat sich hierbei gezeigt, dafs die Legirungen des Kupfers widerstandsfähiger gegen dieses Reagens sind, wenn sie Zink enthalten, und dafs die Widerstandsfähigkeit mit dem Gehalte an diesem Metalle zunimmt. Gelbes Messing z. B., das viel Zink enthält, erleidet, selbst wenn es lange Zeit mit den Lösungen der alkalischen Supersulfurete in Berührung bleibt, keine wesentliche Veränderung.

Nähere Angaben über das Verhalten des Kupfers und mehrerer anderer Metalle in genannter Hinsicht finden sich in der nächsten Abhandlung (vgl. Bd. **164**).

Bisher lag nur die von K n o p gegebene Erklärung vor über die Bildung von Covellin. Nach dieser bildet er sich in Erzlagerstätten aus dem Kupferkiese, welchen sauerstoff-

und kohlensäurehaltiges Wasser u. s. w. in kohlensaures Eisenoxydul und Kupferglanz umwandeln, von welchen der letztere unter dem weiteren Einflusse der genannten Agentien in Covellin und Kupferoxydul zerfällt.

Die Erklärung über die Bildung von Covellin an der Bronze steht daher mit jener von Knop in keiner Beziehung.

Aehnliche Beobachtungen, wie an der Bronze, hat man auch an den antiken Silbergeräthen, die im Jahre 1868 bei Hildesheim aufgefunden wurden, gemacht. Auch sie waren mit dreifach geschichteten Krusten bedeckt, von welchen Schertel*) die äufsere als Hornsilber, die mittlere als Halbchlorsilber, und die letzte als aus einer geringen Menge Gold bestehend erkannte.

Wir finden also auch hier den gegen die einwirkenden Stoffe den gröfsten Widerstand leistenden Bestandtheil der Legirung von dem anderen, dem Silber, getrennt und in die innerste Schicht des Ueberzuges gedrängt, indem das Gold, wie bei der hier besprochenen antiken Bronze das Zinn, eine Ortsveränderung erfuhr. Church**) giebt an, dafs ein in alten Gräbern auf der Insel Cypern gefundener Gegenstand aus Silber nur mit einer dünnen Schicht überzogen war, in welcher er Schwefelsilber, Chlorsilber und Jodsilber nachwies. Brüel***) fand in alten Münzen von verschiedenen Fundorten neben Chlorsilber auch Bromsilber.

---

*) Journal für praktische Chemie **3**, 317.

**) Polytechnisches Centralblatt 1871, Nr. 14.

***) Bischoff, chemische Geologie **2**, 9.

Ausgegeben am 20. Juli 1872.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

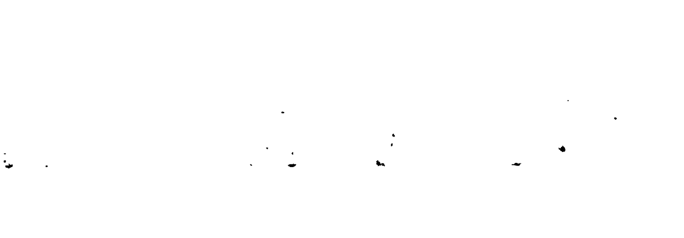
F. WÖHLER, J. LIEBIG, H. KOPP,
E. ERLENMEYER, J. VOLHARD.

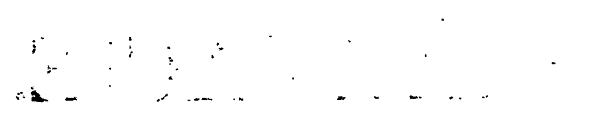
BAND CLXIV.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1872.





ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

F. WÖHLER, J. LIEBIG, H. KOPP,
E. ERLENMEYER, J. VOLHARD.

NEUE REIHE. BAND LXXXVIII.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1872.

Inhaltsanzeige des CLXIV. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Weselsky, P., über das Mononitroresorcin 1

Michaelis, A., über die Constitution der Phosphorverbindungen 9

Priwoznik, E., ein Beitrag zur Bildung von Schwefelmetallen . 46

Rose, Heinr., über Sulfosäuren des Mesitylens 53

Wöhler, F., Reduction des Thalliums aus dem Chlorür . . . 74

Kachler, J., Studien über die Verbindungen aus der Camphergruppe 75

Sarnow, C., über eine aus Crotonchloral erhaltene Monochlorcrotonsäure 93

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck :

14) Barth, L. und Senhofer, C., über einige Derivate der Dioxybenzoësäure 109

15) Senhofer, C., über Toluoldisulfosäure und einige Abkömmlinge derselben 126

16) Barth, L., über die Einwirkung von schmelzendem Kali auf Benzoësäure 138

17) Kölle, R., über Sulfoparaoxybenzoësäure 150

Schmiedeberg, O. und Schultzen, O., Untersuchungen über die Kynurensäure und deren Zersetzungsproduct, das Kynurin 155

Kraut, K., Berichtigung 159

Seite

Zweites und drittes Heft.

Mittheilungen aus dem Laboratorium von Prof. Dr. J. Wislicenus in Zürich:

XIV. Riese, Dr. F., über die Einwirkung von Natrium auf krystallinisches Dibrombenzol 161

XV. Derselbe, über Betadibrombenzol 176

XVI. Wislicenus, Johannes, Beobachtungen über die sogenannten Anhydride der Milchsäure 181

XVII. Abeljanz, Dr. Haruthiun, über den Bichloräther . 197

XVIII. Ador, Dr. Emil, über das Diphtalyl 229

XIX. Urech, Dr. Friedrich, über einige Cyanderivate des Acetons 255

Laubenheimer, August, zur Constitution des Natriumäthylats 280

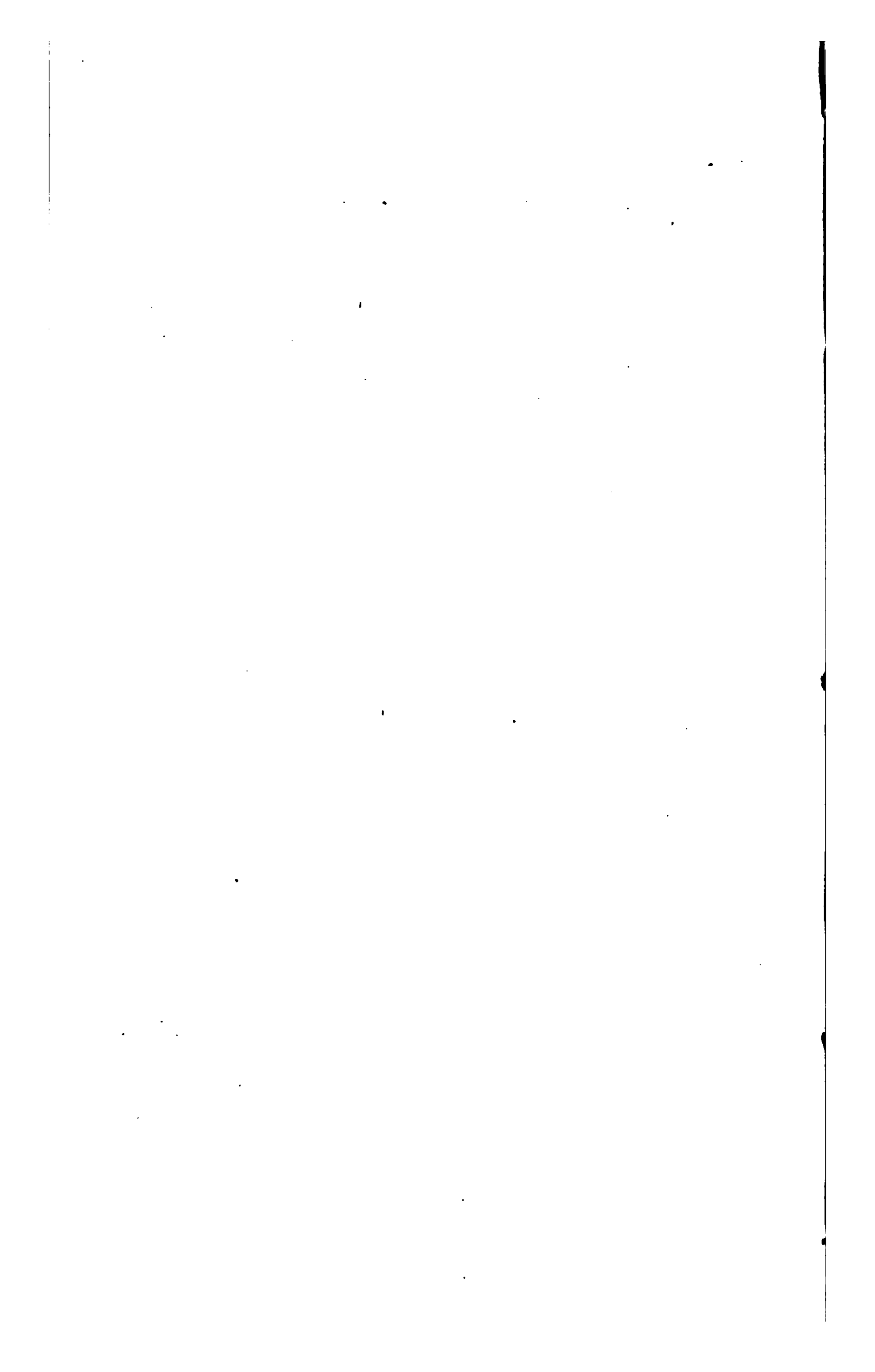
Derselbe, Verhalten des Milchzuckers zu Kaliumpermanganat . 283

Derselbe, über das Vorkommen des Benzylalkohols im flüssigen Storax 289

Derselbe, über die Aethyläther der Fumarsäure 294

Ladenburg, A., über die Reductionsproducte des Kieselsäureäthers und deren Derivate 300

Zincke, Th. und Franchimont, A., über Nonylsäure aus dem Octylalkohol des Heracleumöls 333



ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CLXIV. Band.

Ueber das Mononitroresorcin;

von *P. Weselsky*.

(Eingelaufen den 13. Juni 1872.)

Es gelingt, wie Stenhouse kürzlich gezeigt hat *), ziemlich leicht, das Resorcin durch Behandlung mit Salpeter-Schwefelsäure in Trinitroresorcin zu verwandeln, in dieselbe Verbindung, welche als Styphninsäure schon lange bekannt ist **).

Mononitro- und Dinitroresorcin scheinen jedoch durch directe Nitrirung nicht leicht zu erhalten zu sein; wenigstens schlugen mir mehrere dahin abzielende Versuche fehl. Um so interessanter war es mir darum, Mononitroresorcin als Nebenproduct bei der Darstellung des Diazoresorcins, über welche ich zuletzt berichtet habe ***), zu finden.

Die ätherischen braunrothen Flüssigkeiten, aus welchen sich die Azoverbindung ausgeschieden hat, hinterlassen beim Abdestilliren des Aethers einen dunklen harzigen Rückstand, welcher fast stets gröfsere oder kleinere Mengen der ge-

*) Chemisches Centralblatt 1871, 439.

) Schreder, diese Annalen **158, 244.

***) Diese Annalen **162**, 273.

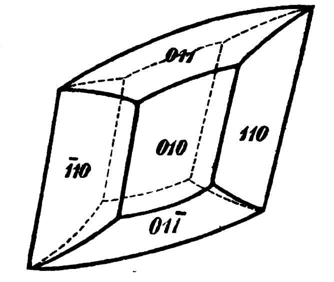
nannten Verbindung enthält. Ich fand am Vortheilhaftesten, sie daraus in folgender Weise darzustellen.

Man kocht diesen Rückstand mit viel Wasser aus und filtrirt von dem ungelösten Harz ab. Das rothbraune Filtrat läfst sich durch Zusatz von essigsaurem Blei noch von einem Rest einer Verunreinigung befreien, die damit als schmutzigbrauner Niederschlag herausfällt. Man trennt wieder durch Filtration, fällt den Bleiüberschufs aus dem Filtrat durch Schwefelsäure, filtrirt und schüttelt nunmehr die rein orangegelbe Flüssigkeit mit Aether aus. Der Aether hinterläfst nach dem Verdampfen einen krystallinisch erstarrenden Rückstand von Mononitroresorcin, welches indessen auch jetzt noch nicht ganz frei von einer Verunreinigung ist, welche die Essigsäure in Lösung erhalten hatte. Die letzte Reinigung bewirkt man am Besten dadurch, dafs man das Rohproduct in eine Baryumverbindung verwandelt, die, wie sich gezeigt hat, durch die Leichtigkeit ihres Krystallisirens ausgezeichnet ist. Man prefst den Krystallbrei von Mononitroresorcin zuerst zwischen Leinwand und Papier in einer Presse stark ab, löst dann wieder in siedendem Wasser und sättigt mit concentrirtem heifsem Barytwasser. Die heifs filtrirte Flüssigkeit erfüllt sich nun während des Auskühlens mit einer prächtigen Krystallisation büschelförmig verwaschsener, oft $^1/_2$ Zoll langer Nadeln von der Farbe des sauren chromsauren Kali's.

Bildet sich dieses Barytsalz langsam aus verdünnterer Lösung, so erhält man noch viel schönere dickere Prismen und einzelne voluminösere Krystallindividuen von sehr reinen Formen, welche Herr Professor Ditscheiner zu bestimmen die Gefälligkeit hatte. Sie haben dann etwa das Ansehen des rothen Blutlaugensalzes und einen schwach bläulichen metallischen Glanz.

„Die Krystallformen dieses Salzes gehören aller Wahrscheinlichkeit nach dem triklinen Systeme an. Eine voll-

ständig genaue Bestimmung liefs sich an denselben nicht ausführen, da nur die Flächen einer Zone [110.010] schön und gut spiegelnd sind, während die einer zweiten Zone angehörigen Flächen 011 und 0$\bar{1}$1 so stark gekrümmt sind, dafs nicht einmal eine annähernde Winkelmessung vorgenommen werden konnte. Die vorkommenden Flächen sind 010, 110, $\bar{1}$10, 011, 0$\bar{1}$1 und wurden zwischen ihnen folgende Winkel gefunden.



		Gefunden	Berechnet
$\bar{1}$10 . 010	=	62°30′	—
110 . 1$\bar{1}$0	=	50 10	—
$\bar{1}$10 . 110	=	130 0	129°50′
010 . 110	=	68 10	68 20.“

Ich setze gleich die Analyse dieses Salzes her, welche zu der Formel $C_6H_3NO_2\left\{\begin{matrix}O-\\O-\end{matrix}\right.Ba$, $5H_2O$ führte.

0,5266 Grm. lufttrockene Substanz gaben bei 180° C. 0,1232 Wasser ab, ferner 0,324 schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen :

	$C_6H_3NO_2\left\{\begin{matrix}O-\\O-\end{matrix}\right.Ba$, $5H_2O$	Gefunden
Ba	36,05	36,17
$5H_2O$	23,68	23,39.

Aus der mit Schwefelsäure zersetzten Lösung dieses Salzes läfst sich das Mononitroresorcin mit Aether leicht ausziehen. Nach dem Verjagen des Aethers und dem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser bildet es lange haarfeine verfilzte fadenartige Nadeln, so dafs die ganze Flüssigkeit dadurch breiig erfüllt wird. Alkohol hinterläfst die Verbindung in derselben Form wie das Wasser.

Das Mononitroresorcin besitzt eine rein citronengelbe Farbe, schmeckt nicht bitter, ist nicht explosiv und nicht ohne theilweise Zersetzung sublimirbar. Es schmilzt in

heifsem Wasser, bevor es sich löst, zu einem gelben Oel; der Schmelzpunkt liegt bei 115° C.

I. 0,3595 Grm. bei 100° C. getrocknete Substanz lieferten 30,25 CC. Stickstoff bei 18° C. und 744,9 MM.

II. 0,355 Grm. derselben Substanz gaben 0,6055 Kohlensäure und 0,106 Wasser.

In 100 Theilen :

	$C_6H_3NO_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$	Gefunden	
		I.	II.
C	46,45	—	46,50
H	3,22	—	3,31
N	9,03	9,40	—

Einbasisches Barytsalz.

Leitet man in eine heifse Lösung des zweibasischen Barytsalzes Kohlensäure, filtrirt von dem abgeschiedenen kohlensauren Baryt ab und läfst die nunmehr dunkel goldgelbe Lösung krystallisiren, so schiefst ein eben so gefärbtes Salz in kleinen drusigen Aggregaten feiner Nadeln an, deren Formel nach meinen Analysen $C_6H_3NO_2\begin{cases}Oba\\OH\end{cases}$, $^1/_2\,H_2O$ ist; es ist etwas leichter im Wasser löslich wie das vorige, aber immer noch sehr krystallisationsfähig.

I. 0,409 Grm. lufttrockene Substanz gaben 0,2066 schwefelsauren Baryt.

II. 0,3195 Grm. derselben Substanz gaben 0,163 schwefelsauren Baryt.

III. 0,3185 Grm. gaben bei 170° C. 0,0109 Wasser ab, ferner 0,159 schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen :

	$C_6H_3NO_2\begin{cases}Oba\\OH\end{cases}$, $^1/_2H_2O$	Gefunden		
		I.	II.	III.
ba	29,33	29,71	29,95	29,34
$^1/_2\,H_2O$	3,82	—	—	3,42.

Aufser diesen beiden Barytsalzen existirt ein drittes, welches man am Leichtesten aus einer mit Essigsäure versetzten Lösung des zweibasischen erhält. Es entsteht auch so, dafs man die heifse Lösung einer gewogenen Menge von Mononitroresorcin in zwei Hälften theilt, die eine mit kohlensaurem Baryt ganz absättigt, filtrirt und die zweite Hälfte der Säure hinzumischt. In dieser Weise erhält man prächtige goldgelbe, büschel- und sternförmig gruppirte, ziemlich lange glänzende spröde Nadeln eines sauren Salzes von der Formel $\left.\begin{matrix} C_6H_4NO_2baO_2 \\ C_6H_5NO_2O_2 \end{matrix}\right\} + H_2O$.

I. 0,38 Grm. lufttrockene Substanz gaben 0,0942 Wasser und 0,5076 Kohlensäure.

II. 0,3141 Grm. derselben Substanz gaben 0,0934 schwefelsauren Baryt.

III. 0,42 Grm. Substanz gaben bei 170° C. 0,0196 Wasser.

In 100 Theilen :

		Gefunden		
	$C_{12}H_9N_2baO_8$, H_2O	I.	II.	III.
C	36,40	36,42	—	—
H	2,78	2,75	—	—
ba	17,29	—	17,47	—
H_2O	4,55	—	—	4,66.

Das Orthonitrophenol giebt ein Kalisalz von ganz analoger Zusammensetzung $\left.\begin{matrix} C_6H_4NO_2KO \\ C_6H_5NO_2O \end{matrix}\right\}$ *).

Zu einer ausführlichen Untersuchung der übrigen Salze des Mononitroresorcins besafs ich nicht reichlich genug Material, und kann vorläufig nur das Kalium- und das Magnesiumsalz beschreiben, welche ich durch wechselseitige Zersetzung des zweibasischen Baryumsalzes mittelst der schwefelsauren Salze der genannten Metalle erhielt.

---

*) Kekulé, Lehrbuch 3, 293.

Das erstere bildet orangerothe flache Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind; das letztere krystallisirt in orangerothen langen haarfeinen verfilzten Nadeln, und ist etwas leichter in Wasser löslich, als das analoge Baryumsalz.

Salzsaures Monoamidoresorcin.

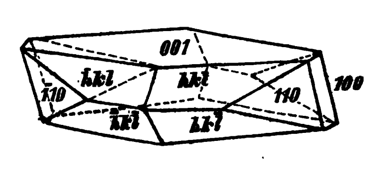
Diese prächtig krystallisirte Verbindung entsteht in bekannter Weise durch Reduction des Mononitroresorcins mit Zinn und Salzsäure.

Es mag sein, dafs nach diesem Verfahren wie gewöhnlich zuerst eine Zinndoppelverbindung entsteht; allein es gelang mir nicht, sie durch Krystallisation oder auf Zusatz von starker Salzsäure zu der Flüssigkeit zu isoliren. Nach der Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff aber bilden sich beim Verdunsten des Filtrats unter der Luftpumpe grofse, sehr rein ausgebildete glänzende farblose Krystalle, deren beifolgende Messung ich Herrn Professor Ditscheiner verdanke.

Krystallsystem : schiefprismatisch.

Beobachtete Flächen : 001 . 100 . 110 . hkl.

Die Flächen hkl sind so stark gekrümmt, dafs ihre Neigungen zu den übrigen Flächen nicht bestimmt werden konnten und die Krystalle die Form eines Kahnes besitzen.



	Beobachtet	Berechnet
110 . 100 =	59°30′	59°20′
$110 . 1\bar{1}0$ =	118 40	—
$110 . \bar{1}10$ =	61 25	61 20
001 . 110 =	79 35	—
$001 . \bar{1}10$ =	100 5	100 25

I. 0,3032 Grm. lufttrockene Substanz gaben 0,410 Kohlensäure und 0,151 Wasser.

II. 0,302 Grm. derselben Substanz gaben 0,218 Chlorsilber.

III. 0,3315 Grm. Substanz gaben 20,6 CC. Stickstoff bei 14,2° C. und 755 MM.

In 100 Theilen :

$C_6H_3NH_2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + HCl + 2H_2O$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	36,45	36,87	—	—
H	6,06	5,53	—	—
N	7,13	—	—	7,35
Cl	17,46	—	17,41	—

Eine concentrirte wässerige Lösung der Verbindung giebt mit einer concentrirten Eisenchloridlösung zuerst eine tiefbraune Färbung, bald darauf erfolgt die Ausscheidung eines fast schwarzen undeutlich krystallinischen Schlamms. Bei grofser Verdünnung erzeugt das Eisenchlorid nur eine intensiv rothbraune Färbung.

Salpetersäure färbt die Lösung des Amidoproducts granatroth. Salpetersaures Silber zeigt zuerst den Chlorgehalt an, gleich darauf aber erfolgt eine Reductionserscheinung.

Macht man die wässerige Lösung mit einem Tropfen Lauge alkalisch, so beobachtet man (am Besten auf einem Uhrglas), dafs sie an der Luft zuerst blau, dann grün und endlich gelbbraun wird.

Bromnitroresorcin.

Tröpfelt man in die ätherische Lösung des Mononitroresorcins Brom, so lange bis die Farbe des letzteren bleibend wird, verjagt dann den Aether und krystallisirt den Rest aus verdünntem Alkohol um, so erhält man eine hübsche Krystallisation von goldgelben glänzenden Blättchen, welche dem Jodblei sehr ähnlich aussehen.

Dieselbe Verbindung wird erhalten, wenn man auf eine ätherische Lösung des Tribromresorcins salpetrige Säure hal-

tende Salpetersäure wirken läfst. Der Schmelzpunkt des Bromnitroproducts liegt bei 147° C.

Die Analyse zeigte, dafs in der Mononitroverbindung noch zwei Wasserstoffe durch Brom ersetzt sind.

0,3312 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben nach der Methode von Carius 0,395 Bromsilber.

In 100 Theilen :

	$C_6HBr_2NO_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$	Gefunden
Br	51,11	50,90.

Das mit kohlensaurem Baryt dargestellte Barytsalz dieser Verbindung bildet schöne kleine orangegelbe Nadeln, welche einen blauen Reflex besitzen und in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind.

0,6444 Grm. lufttrockenen Salzes gaben bei 150° C. 0,0556 Wasser, ferner 0,180 schwefelsauren Baryt.

	$C_6HBr_2NO_2\begin{cases}Oba\\OH\end{cases}, 2\,H_2O$	Gefunden
ba	16,42	16,41
$2\,H_2O$	8,64	8,62.

Wien, Mai 1872. Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

Ueber die Constitution der Phosphorverbindungen;

von *A. Michaelis.*

(Eingelaufen den 25. Juni 1872.)

Erste Abhandlung.

I. Einleitung.

Seitdem in der Chemie der Begriff vom chemischen Werth der Elemente zur Geltung gekommen, hängen die Constitutionsformeln der Verbindungen wesentlich von dem chemischen Werth der sie zusammensetzenden Atome ab. Es lag daher bei einer Untersuchung über die Constitution der Phosphorverbindungen als erste Frage vor, welchen chemischen Werth man dem Phosphor zuschreiben müsse.

Bekanntlich sind darüber die Chemiker verschiedener Meinung. Kekulé, der Begründer der Werthigkeitslehre, nahm den Phosphor als dreiwerthig an, während andere Chemiker, wie Wurtz, Williamson, Butlerow, Erlenmeyer, Geuther u. A., denselben als drei- und fünfwerthig bezeichneten. In der neuesten Zeit hat Wichelhaus *) die Dreiwerthigkeit des Phosphors durch experimentelle Gründe erweisen wollen; allein Geuther **) und ich zeigten bald darauf, dafs sich die Argumente dieses Chemikers auf nicht ganz richtige Thatsachen stützten.

Da nun eine Auseinandersetzung darüber, welche von diesen Ansichten vorzuziehen, sich auf den allgemeinen Begriff der Werthigkeit beziehen mufste, so erschien es nöthig, einige

*) Diese Annalen Suppl. 6, 257.

**) Jenaische Zeitschrift med.-nat. 1871, 6, 242.

allgemeine Untersuchungen voranzuschicken, welche zugleich die theoretischen Gesichtspunkte kennzeichnen sollten, welche den Verfasser bei seinen experimentellen Arbeiten geleitet haben.

Wenn man die geschichtliche Entstehung der Lehre vom chemischen Werth der Elemente verfolgt, so bemerkt man, dafs aus den ihr vorhergehenden Theorieen nothwendig zwei Auffassungen des Werthigkeitsbegriffes hervorgehen mufsten.

Seitdem durch Williamson die Theorie der mehratomigen Radicale begründet war, lag die Frage nahe, woher denn diese Atomigkeit rühre. Der Versuch, diese Frage zu beantworten, führte dazu, den Elementen des Radicals selbst einen chemischen Werth beizulegen, aus welchem dann der Werth der Radicale folgte. Zur Bestimmung der Werthe für die Elemente lagen aber die Gerhardt'schen Typen schon fertig vor, und so entstand durch Kekulé, nachdem dieser noch den Typus CH^4 den Gerhardt'schen hinzugefügt, die Lehre vom chemischen Werth der Elemente.

Indem aber die Typen als solche unveränderlich waren, mufste auch der aus diesen abstrahirte Werth der Elemente ein unveränderlicher sein, eine Annahme, welche auch durch ihre Einfachheit viel Anziehendes hatte. Kekulé *) stellte deshalb seine Theorie auch geradezu als Ergänzung zu Dalton's Atomtheorie auf. Diese hatte das Gesetz der multiplen Proportionen erklärt, Kekulé's Theorie sollte erklären, warum die Atome sich in gewissen Verhältnissen lieber verbinden, als in anderen.

Allein noch eine zweite Auffassung der Werthigkeit mufste entstehen. Nach der schärferen Präcisirung unserer

---

*) Zeitschrift für Chemie 1864, 690.

Begriffe von Atom, Molecul, Aequivalent mufste die Frage aufgeworfen werden, wie viele Aequivalente denn einem Atom entsprächen. Untersuchte man nun die Verbindungen nach dieser Richtung, so stellte sich bald heraus, dafs ein Atom in verschiedenen Verbindungen verschiedene Aequivalente besitzen könne. So verband sich der Phosphor mit fünf und mit drei Aequivalenten Chlor, der Stickstoff mit drei Aequivalenten Wasserstoff und mit vier Aequivalenten Wasserstoff und einem Aequivalent Chlor. Es war also nur folgerecht, wenn nach dieser Theorie Phosphor und Stickstoff als drei- und fünfwerthig bezeichnet wurde. Indem man eben diesen jeweiligen Substitutionswerth der Elemente als Valenz oder als Werthigkeit bezeichnete, ergab sich völlig logisch und consequent die Lehre von der veränderlichen Werthigkeit. Passender würde man diese Lehre als die der Aequivalenz der Atome bezeichnen.

Diese Auffassung des chemischen Werthes, welche von Wurtz zuerst ausgesprochen wurde, ist demnach der von Kekulé durchaus nicht widersprechend. Denn da beide unter Werthigkeit etwas völlig Anderes verstehen, würde bei einem Schlufs auf Widerspruch nur ein quaternio terminorum vorliegen.

Es ist klar, dafs bei einer Erklärung der Verbindungsformen die Auffassung von Kekulé entschieden vorzuziehen ist. Die Theorie von Wurtz drückt nur die Thatsachen aus, die von Kekulé sucht sie zu erklären.

Trotz dieses Vorzuges der Kekulé'schen Auffassung boten sich derselben jedoch vielfache Schwierigkeiten dar.

Um die Mannigfaltigkeit der Verbindungen den vier typischen Werthen dieser Theorie einpassen zu können, war gleich bei Aufstellung dieser Lehre zwischen atomistischen und molecularen Verbindungen unterschieden, von denen nur erstere in Dampfzustand beständig sein sollten. Dadurch

sollten alle anscheinend höheren Werthigkeiten auf die typischen zurückgeführt werden.

Viele Chemiker indefs suchten gerade den umgekehrten Weg einzuschlagen. Ebenfalls von der Vorstellung einer constanten Werthigkeit ausgehend bemühten sie sich, alle anscheinend niedrigeren Werthigkeiten auf die höchste, die einem Element zuzukommen schien, zurückzuführen. Danach konnten einem Element ebenfalls zwei Werthigkeiten zukommen, aber der dabei statthabende Wechsel der Valenz war nur scheinbar, er sollte durch die Hypothese von den schwächeren Affinitäten und den ungesättigten Verbindungen *) erklärt werden.

Diese Hypothesen jedoch wurden von vielen Chemikern verworfen, indem dieselben darin eine Inconsequenz und eine Entstellung der ursprünglichen Lehre **) erblickten.

---

*) Butlerow, Zeitschrift für Chemie 1861, 549; 1862, 299; Erlenmeyer, daselbst 1864, 628.

**) Mendelejeff, diese Annalen Suppl. 8, 216 : „Eigentlich haben die Chemiker bei Annahme wechselnder Werthigkeit eines Elementes die besagte Lehre schon fast aufgegeben.“ S. 127 : „Der Anfang zum Verfall dieser Lehre ist durch die Annahme von dem veränderlichen Werth, von den freien Affinitäten, von der latenten Werthigkeit gemacht, denn die Grundprincipien dieser Lehre haben dadurch ihren Halt verloren.“

Kekulé hält zwar die Existenz ungesättigter Verbindungen für unmöglich, meint aber : „Die Idee nicht befriedigter Verwandtschaften involvirt, wie wir meinen, etwas wie nicht vorhandenes Gleichgewicht“ (Kekulé und Zincke, diese Annalen **162**, 126). Ladenburg meint : „Nur wenn die Valenz eine unveränderliche Eigenschaft der kleinsten Theilchen ist, gewinnen unsere Formeln die Berechtigung, die man ihnen zuschreibt. Ist dagegen die Werthigkeit eine variable Gröfse, eine unbekannte Function unbekannter Bedingungen, so liegt in unserer Schreibweise und noch mehr in dem Sinne, den wir derselben beilegen, eine kaum zu rechtfertigende Willkür.“ Entwickungsgeschichte der Chemie 1869, 308.

Dadurch wurde aber die Bedeutung dieser Theorie selbst in Frage gestellt, denn dieselbe vermochte dann, abgesehen von den Kohlenstoffverbindungen, die Zusammensetzung einer grofsen Zahl von Körpern nicht zu erklären.

Wie mir scheint liegt die Unvollkommenheit der Lehre von der Werthigkeit hauptsächlich darin, dafs sie auf der Stufe stehen geblieben, auf der sie historisch geworden, und sich in der Entwickelung der weiteren Kenntnifs der chemischen Verbindungen nicht mit entwickelt hat.

Der chemische Werth eines Elementes soll constant sein. Es fragt sich, was man dann nur unter chemischem Werth verstehen kann. Die Kraft, mit der die Atome sich gegenseitig anziehen, kann es offenbar nicht sein, denn diese ist allemal von *allen* in einer Verbindung enthaltenen Atomen abhängig. Es bleibt also nur übrig, dafs ein Atom nur in gewissen Richtungen eine Anziehung auszuüben vermag und dafs die Anzahl dieser Richtungen seine Werthigkeit bedeutet.

Dann aber ist von der Zahl dieser Richtungen die Intensität, mit der jede derselben wirkt, wohl zu unterscheiden. Die *Zahl* der Richtungen ist der chemische Werth, die *Intensität* aller Richtungen die Affinität eines Elementes *).

Es fragt sich nun, ob jede dieser Richtungen eine gleiche, oder ob einzelne eine verschiedene Intensität besitzen können.

A priori erscheint es nicht als wahrscheinlich, dafs bei den 63 oder 64 bekannten Elementen, von denen doch durchschnittlich ein jedes drei Anziehungsrichtungen besitzt, die Intensität dieser Richtungen bei allen gegen alle unter sich gleich sein sollte. Wir sind zwar geneigt, allemal anzunehmen, dafs das Einfachste in der Natur auch das Wahrscheinlichste sei. Es ist jedoch zu bemerken, dafs man bei

*) Inwiefern man eine solche Anziehung mathematisch ausdrücken kann, vgl. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **5**, 48.

Anwendung dieses Grundsatzes höchst behutsam sein mufs. Wir wissen z. B., dafs vermöge des Newton'schen Anziehungsgesetzes alle Planeten nur Kegelschnittbahnen um die Sonne beschreiben können. Nun ist der einfachste Kegelschnitt der Kreis; aber die Planeten bewegen sich nicht in diesen, sondern in Ellipsen. Und es ist auch leicht einzusehen weshalb. Damit kreisförmige Bahnen entstanden, mufste die Anfangsgeschwindigkeit der Planeten eine ganz bestimmte sein, bei elliptischen konnte sie innerhalb gewisser Grenzen jede beliebige Gröfse haben. Die Ellipse ist ein allgemeiner Kegelschnitt, der Kreis nur ein bestimmter Fall.

Aehnlich verhält es sich mit den Intensitäten der Anziehungsrichtungen der Atome. Es ist der allgemeine Fall, dafs dieselben von einander verschieden und ein specieller, wenn sie alle einander gleich.

Deshalb, weil die Anziehungsrichtungen des Kohlenstoffs den meisten Elementen gegenüber eine gleiche Intensität haben, liefs sich eben die constante Werthigkeitslehre so gut an derselben entwickeln, und weil diefs bei den übrigen Elementen nicht der Fall, deshalb traten hier unwillkommene Complicationen ein.

Um diese Verschiedenheit der Intensitäten evidenter darzuthun, als diefs a priori möglich, kann man den deductiven Weg einschlagen, d. h. eine bestimmte Annahme machen, deren Consequenzen entwickeln und diese an den Thatsachen prüfen.

Nehmen wir daher an, ein Element X habe n + m Anziehungsrichtungen und von diesen seien einem anderen Element Y gegenüber n unter sich gleich, aber gröfser als die übrigen m, die sich auch unter einander gleich sein mögen.

Läfst man diese Elemente auf einander wirken, so mufs offenbar die Anziehung der Atome im Molecul Y durch die

Intensitäten der Anziehungsrichtungen des Elementes X überwunden werden, wenn überhaupt Einwirkung erfolgen soll.

Dabei mufs man zwei Fälle unterscheiden.

Erstens können alle Anziehungsrichtungen n + m stark genug sein, um den Widerstand im Molecul Y zu überwinden. Es wird dann eine Verbindung XY^{n+m} entstehen, die Neigung zeigen wird, einige Atome, diejenigen, die in den Richtungen m festgehalten werden, leichter abzugeben als die übrigen n. Die Verbindung wird also leicht Austausch zeigen, wenn ein Element hinzutreten kann, welches in den Richtungen m stärker angezogen wird, als das Element Y, und in anderen Fällen direct wie das freie Element Y wirken. Durch die Wärme wird dasselbe, da hierdurch die Affinitäten gelockert werden (und zwar nicht für alle Verbindungen in gleicher Weise), leicht in eine Verbindung XY^n und $^m/_2\, Y^2$ zerfallen müssen, wenn Y im Molecul zwei Atome besitzt.

Zweitens können zwar die n Anziehungsrichtungen die Atome des Moleculs Y mit sich zu verbinden vermögen, die übrigen m aber nicht diese Stärke besitzen. Dann wird man offenbar eine Verbindung XY^n erhalten, worin zwar das Element X den Werth n + m besitzt, in welcher aber dieser volle Werth nicht zur Erscheinung kommen kann. Eine solche Verbindung wird man am Besten als eine ungesättigte bezeichnen.

Bringt man diese Verbindung zu einer anderen Z, deren Atome eine gröfsere Anziehung in den Richtungen m erfahren, so mufs sie sich offenbar sättigen, im entgegengesetzten Fall aber beständig sein. Es hängt also wesentlich von der Affinität des Elementes X zu Sauerstoff und von der Gröfse der Anziehung der Sauerstoffatome im Molecul ab, ob eine solche Verbindung an der Luft beständig bleibt.

Bei der Einwirkung derselben auf eine andere Verbindung in höherer Temperatur können zwei Fälle eintreten. Da näm-

lich die Wärme allemal das Bestreben besitzt, den Zusammenhalt der Atome zu lockern, so werden auch beide Verbindungen jetzt leichter Neigung zeigen, auf einander einzuwirken. Dabei können nun erstens beide Verbindungen in derselben Weise gelockert werden — dann wird überhaupt keine Einwirkung oder doppelter Austausch eintreten —, oder die Intensitäten der Atome von Y werden stärker geschwächt als die von X. Im letzteren Fall werden nun die Anziehungsrichtungen m befriedigt werden können, indem jetzt eine Verbindung XY^{n+m} erhalten werden mufs.

Es ist auch klar, dafs je gröfser die Affinität der Anziehungsrichtungen m in Bezug auf ein Element ist, desto unbeständiger die Verbindung XY^n in der Umgebung dieses Elementes sein, und dafs sie desto gröfsere Neigung zeigen mufs, in eine Verbindung XY^{n+m} überzugehen.

Vergleichen wir die so entwickelten Consequenzen der Annahme schwächerer Affinitäten mit dem Verhalten der chemischen Verbindungen, so müssen uns sofort zwei Gruppen auffallen, die diesen Consequenzen durchaus entsprechen. Es sind diefs die Verbinduugen des Phosphors, des Stickstoffs, Antimons, Arsens und die von Schwefel, Selen, Tellur.

Bei der ersten Gruppe ist offenbar allen Elementen gegenüber n = 3, m = 2. Bei Arsen ist m zu schwach, um das Chlormolecul zu trennen, so dafs nur $AsCl^3$ bekannt ist. Eben so ist m dem Wasserstoff gegenüber bei allen Elementen der ersten Gruppe zu schwach, um das verhältnifsmäfsig sehr beständige Wasserstoffmolecul zu trennen.

Bei den Verbindungen mit Sauerstoff und Schwefel treten dagegen die zwei verschieden starken Anziehungen deutlich hervor :

P^2O^5 P^2S^5 N^2O^5 Sb^2O^5 Sb^2S^5 As^2O^5 As^2S^5.
P^2O^3 P^2S^3 N^2O^3 Sb^2O^3 Sb^2S^3 As^2O^3 As^2S^3.

Auch bewährt sich hier die Folgerung, dafs die ungesättigte Verbindung P^2O^3, deren Atome die gröfste Affinität zum Sauerstoff haben, die unbeständigste ist.

Die Chloride PCl^5, PCl^3, $SbCl^5$, $SbCl^3$ zeigen genau das oben entwickelte Verhalten. PCl^5 und $SbCl^5$ zerfallen in der Wärme in PCl^3 resp. $SbCl^3$ und freies Chlor und PCl^5 zeigt, da das Phosphoratom grofse Affinität zum Sauerstoff besitzt, Neigung Cl^2 gegen O auszutauschen. PCl^3 ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig, nimmt aber bei höherer Temperatur Sauerstoff auf unter Bildung von PCl^3O, während $SbCl^3$ nicht dazu befähigt ist. Dadurch ist wieder eine der oben entwickelten Consequenzen realisirt. Die schwächeren Affinitäten des Phosphorchlorürs treten auch dann hervor, wenn man Körper, die sehr lose gebundenen Sauerstoff enthalten, wie SeO^2, SO^3, N^2O^4 dazu bringt *). Es dringt dann Reduction dieser Körper unter Bildung von PCl^3O ein.

Eben so zeigen die Verbindungen des Schwefels, Selens, Tellurs Uebereinstimmung mit den aus schwächeren Affinitäten entwickelten Folgerungen. Es fällt hier auf, dafs diese Elemente gegen electropositive Körper meist nur zwei starke Affinitäten besitzen, während gegen electronegative vier starke und zwei schwächere Affinitäten sich geltend machen.

Ich glaube im Vorstehenden gezeigt zu haben,

1) dafs die Annahme schwächerer Affinitäten und ungesättigter Verbindungen niemals einer constanten Werthigkeit widersprechen kann, da die Werthigkeit sich gar nicht auf die Intensität der Anziehung bezieht;

2) dafs bei einer Annahme schwächerer Affinitäten ungesättigte Verbindungen nicht allein möglich, sondern auch sehr wahrscheinlich sind, und dafs überhaupt alle aus dieser An-

*) Vgl. A. Michaelis, Jenaische Zeitschrift med.-nat. 6, 240; 7, 110.

nahme entwickelten Consequenzen mit der Erfahrung nicht im Widerspruch stehen.

Wir haben oben gesehen, dafs gleich bei der Aufstellung der Lehre vom chemischen Werth zwischen molecularen Additionen und Atomverbindungen unterschieden wurde. Man hat im Wesentlichen zwei Kriterien aufgestellt, welche zur Unterscheidung dieser beiden Classen von Verbindungen dienen sollen : die Unfähigkeit der molecularen Additionen, unzersetzt in den Dampfzustand übergehen zu können, und ihre Unfähigkeit, doppelten Austausch erleiden zu können. Beide Kriterien haben sich nicht als sichere Unterscheidungszeichen bewährt.

Das erste wäre nur dann von entscheidendem Werth, wenn es auch umgekehrt richtig, d. h. wenn nicht allein die molecularen Verbindungen durch die Wärme zersetzt, sondern wenn auch alle Verbindungen, die durch die Wärme zersetzt werden, moleculare Verbindungen wären. Diefs ist aber nachweislich nicht der Fall. So zersetzt sich SO^4H^2 bei hoher Temperatur in SO^3 und H^2O, eben so wie PCl^5 in PCl^3 und Cl^2 zerfällt, und dennoch wird es keinem Chemiker einfallen, die Schwefelsäure als moleculare Addition zu betrachten.

Das zweite Kriterium der Unterscheidung, die Unfähigkeit molecularer Verbindungen, doppelten Austausch zu erleiden, ist ebenfalls durch die Thatsachen widerlegt, wie Naumann *) gezeigt hat.

In etwas beschränkterer Fassung glaube ich aber dieses Kriterium halten zu können **). Es scheint mir nämlich nicht möglich, dafs durch doppelten Austausch aus einer molecularen Addition eine atomistische Verbindung hervor-

*) Ueber Moleculverbindungen nach festen Verhältnissen, S. 27.

**) Vgl. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 427.

gehen könne, so dafs wenn aus einer in dieser Beziehung zweifelhaften Verbindung durch doppelten Umsatz eine atomistische Verbindung hervorgeht, auch die ursprüngliche Verbindung als eine atomistische anzusehen ist.

Doch man sieht ein durchgreifendes Unterscheidungszeichen zwischen molecularen und atomistischen Verbindungen existirt nicht. Es ist daher nicht zu verwundern, dafs einige Chemiker überhaupt an dieser Unterscheidung verzweifelten und damit die Theorie der Werthigkeit völlig verwarfen.

Mir scheint diese Unsicherheit in der Bestimmung der Werthigkeit nur daher zu rühren, dafs meistens nur einzelne Verbindungen, nicht aber die Gesammtheit aller betrachtet wurde.

Da aus dem chemischen Werth eines Elementes seine Verbindungen als (formal) nothwendige abgeleitet werden sollen, so mufs man auch umgekehrt den chemischen Werth für ein Element annehmen, aus welchen die Gesammtheit der Verbindungen sich als nothwendige ergeben.

Untersuchen wir hiernach z. B. die Verbindungen des Phosphors. Gesetzt derselbe sei dreiwerthig. Dann können wir aus dieser Werthigkeit folgende Verbindungen als (formal) nothwendige ableiten :

PH^3, PCl^3, PBr^3 u. s. w.

$O{=}P{-}O{-}P{=}O$, $O{=}P{-}(OH)$, $P(OH)^3$, $(OH^2){=}P{-}O{-}P{=}(OH)^2$

$Cl^2P{-}O{-}PCl^2$, $O{=}P(OCl)$, $Cl^2P(OCl)$

PN, $Cl{-}N{=}P{-}Cl$ u. s. w.

Die Verbindungen P^2O^5, PO^3H, PO^4H^3, $P^2O^7H^4$, $P^2O^3Cl^4$ müfsten dann die Formeln erhalten :

$O{=}P{-}O{-}O{-}O{-}P{=}O$, $O{=}P{-}O{-}(OH)$, $(OH)^2{=}P{-}O{-}(OH)$,

$(OH)^2{=}P{-}O{-}O{-}O{-}P{=}(OH)^2$.

Diese letzteren Verbindungen folgen nicht mehr aus der Dreiwerthigkeit des Phosphors, sondern sie entstehen dadurch,

dafs zwei Sauerstoffatome unter Bindung von je einer Affinitätseinheit zu einander treten. Alle diese Verbindungen entstehen also durch Verkettung gleicher Atome. Da sich nun kein Atom von einem anderen seinesgleichen unterscheidet, so ist nicht abzusehen, wo diese Kette aufhören wird. Wirklich verbinden sich auch die Atome, bei denen solche Verkettung evident nachgewiesen, wie die des Kohlenstoffs, nicht ein-, zwei- oder dreimal mit einander, sondern diese Verbindungsfähigkeit geht bis zu sehr hohen Zahlen hinauf und scheint nur aus physikalischen Gründen begrenzt zu sein. Bei dem Phosphor sehen wir aber Verbindungen entstehen, die nur durch Verkettung von einem Atom Sauerstoff hervorgehen; wir kennen nur P^2O^5, nicht aber P^2O^6, P^2O^7 u. s. w. Diese *einmalige* Verkettung erscheint aber völlig *zufällig* und durch nichts begründet.

Ganz anders liegt aber der Fall, wenn wir den Phosphor fünfwerthig annehmen. Dann erscheinen obige Verbindungen als in der Natur des Phosphors begründet, als formal nothwendige Folgerungen aus dessen Werthigkeiten :

```
O=P—O—P=O,  O=P—(OH),  O=P—(OH)   O=P—O—P=O
  ||    ||    ||         ||          ||    ||
  O     O     O        (OH)²       (OH)² (OH)²

        O=P—Cl   O=P—Cl   O=P—O—P=O
          ||       ||       ||    ||
          O        Cl²      Cl²   Cl².
```

Als sehr zu beachten erscheint es auch, dafs, nachdem wir durch Lothar Meyer *) und D. Mendelejeff **)

*) Lothar Meyer, moderne Theorieen, S. 137; diese Annalen Suppl. 7, 354.

**) Zeitschrift für Chemie 1869, 405; diese Annalen Suppl. 8, 133. Es mufs auffallen, dafs Mendelejeff in letzterer Abhandlung alle Autoren, die sich mit Speculationen über die Abhängigkeit der Eigenschaften eines Elementes von seinem Atomgewicht beschäftigt, citirt und nur L. Meyer dabei übergeht, obgleich doch letzterer *vor* Mendelejeff Ansichten publicirte, die denen Mendelejeff's sehr ähnlich sind.

nähere Einsicht in die Abhängigkeit der Eigenschaften eines Elementes von seinem Atomgewicht erlangt haben, es sich herausgestellt hat, dafs gerade die höchsten Verbindungsstufen der Elemente mit Sauerstoff periodische Functionen des Atomgewichts des betreffenden Elementes sind, also in allen natürlichen Familien wiederkehren, z. B.:

Na^2O, Mg^2O^2, Al^2O^3, Si^2O^4, P^2O^5, S^2O^6, Cl^2O^7
K^2O, Ca^2O^2, —, Ti^2O^4, V^2O^5, Cr^2O^6, Mn^2O^7
u. s. w.

Es erscheint daher sehr wahrscheinlich, dafs diese Verbindungen in der Natur dieser Glieder der Reihe, nicht aber in der des Sauerstoffs begründet sind.

Dafs auch die übrigen Verbindungen des Phosphors als formal nothwendige aus der Werthigkeit desselben hervorgehen, wenn man zwischen zwei schwächeren und drei starken Anziehungsrichtungen unterscheidet, habe ich schon oben gezeigt.

Nach obigen Entwickelungen ist also der Phosphor in allen seinen Verbindungen fünfwerthig, seine Werthigkeiten können sich aber nicht in allen Fällen äufsern.

Nach dieser Annahme erschienen also die Verbindungen

$$=\underset{\underset{O}{\|}}{P}-O-\underset{\underset{O}{\|}}{P}= \;,\qquad =\underset{\underset{S}{\|}}{P}-S-\underset{\underset{S}{\|}}{P}=$$

mit vier ungesättigten Affinitäten behaftet. Es lag daher der Gedanke nahe, dafs sich durch directe Addition aus diesen Verbindungen die Chloride oder Bromide

$$Cl^2=\underset{\underset{O}{\|}}{P}-O-\underset{\underset{O}{\|}}{P}=Cl^2 \;,\qquad Br^2=\underset{\underset{S}{\|}}{P}-S-\underset{\underset{S}{\|}}{P}=Br^2$$

erhalten lassen müfsten. Und umgekehrt würde, wenn diefs gelänge, die Fünfwerthigkeit des Phosphors dadurch eine weitere Stütze erhalten.

Da P^2O^3 ein ziemlich unbeständiger und schlecht zu handhabender Körper ist, außerdem die Verbindung $P^2O^3Cl^4$ bereits von Geuther *) und mir aus PCl^3 dargestellt war, so zog ich es vor, den leicht darzustellenden Dreifach-Schwefelphosphor zur Untersuchung zu verwenden. Auch schien mir die Einwirkung von Brom den Vorzug vor der von Chlor und Jod zu haben, da ersteres auf Phosphorverbindungen meist heftig einwirkt und daher tiefgreifende Zersetzungen eintreten konnten, Verbindungen mit Jod aber aller Wahrscheinlichkeit nach sehr unbeständig und daher schlecht rein darzustellen sein mufsten.

Ich will gleich hier bemerken, dafs der Erfolg meinen Erwartungen durchaus entsprochen hat. Bei Anwendung von mit Schwefelkohlenstoff verdünntem Brom erhielt ich sehr leicht durch directe Addition die Verbindung $P^2S^3Br^4$ und aus dieser die Derivate $P^2S^3(OC^2H^5)^3Br$, $P^2S^3(OC^2H^5)^4$, $P^2S^3(OC^2H^5)^2(SC^2H^5)^2$, von denen besonders der letzte Aether durch seine schöne Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist.

Im Verlauf meiner Untersuchungen habe ich ferner das Sulfobromid $PSBr^3$ näher studirt und aus demselben zwei neue Verbindungen $PSBr^3 + PBr^3$ und $PSBr^3 + H^2O$ erhalten.

Ich lasse jetzt die Einzelnheiten der Untersuchungen folgen.

II. Die Sulfobromide des Phosphors.

I. Pyrophosphorsulfobromid **), $P^2S^3Br^4$.

Der zu der Untersuchung nöthige Dreifach-Schwefelphosphor war nach der Methode von Kekulé ***) aus rothem

*) Jenaische Zeitschrift med.-nat. 7, 108.

**) Vorläufige Mittheilung, siehe Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 8.

***) Diese Annalen 90, 309.

Phosphor und Schwefel dargestellt. Man verfährt dabei am Besten so, daſs man in einen langhalsigen mit Kohlensäure gefüllten Kolben einen kleinen Theil des innigen Gemenges von 3 Th. Schwefel und 2 Th. rothem Phosphor hineinbringt, dann erhitzt, bis Vereinigung stattgefunden, und nun, ohne weiter zu erwärmen, das Gemenge in kleinen Portionen in den Kolben einträgt. Bei der Vereinigung einer jeden Portion entsteht nämlich immer so viel Wärme, daſs diese hinreicht bei der folgenden Vereinigung zu veranlassen, so daſs auf diese Weise bei einmal eingeleitetem Proceſs aller Schwefel und Phosphor ohne weitere Wärmezufuhr in Schwefelphosphor übergeführt wird *).

---

*) Es ist sehr schwer, auf diese Weise einen Dreifach-Schwefelphosphor zu erhalten, der nicht entweder Spuren von P^4S^3 (daran kenntlich, daſs beim Lösen des destillirten Schwefelphosphors in Ammoniak ein gelbrother unlöslicher Rückstand bleibt) oder solche von P^2S^5 enthält. Ich versuchte daher, die Verbindung aus gewöhnlichem Phosphor und Schwefel darzustellen, indem hierbei P^4S^3 nicht entstehen soll, überschüssiger Phosphor aber leicht durch Schwefelkohlenstoff weggenommen werden konnte. Da diese Art der Darstellung mit groſser Gefahr verknüpft ist, so versuchte ich zunächst, ob man nicht durch allmäliges Zusammengieſsen der Lösungen von Schwefel und Phosphor in Schwefelkohlenstoff die Einwirkung mäſsigen könnte. Es erfolgte jedoch in diesem Falle gar keine Einwirkung, selbst nicht, als die gemischten Lösungen bis zum Sieden des Schwefelkohlenstoffs erhitzt wurden. Nachdem jedoch von einer Partie dieser Lösung, die ungefähr 10 Grm. Phosphor enthalten mochte, der Schwefelkohlenstoff abdestillirt und dann im Sandbade im offenen Kolben stärker erhitzt wurde, erfolgte eine so furchtbare Einwirkung, daſs die sehr geräumige Capelle, unter der die Operation vorgenommen, völlig zertrümmert, die eiserne Schale des Sandbades wie Papier zusammengedrückt und sammt den Trümmern eines eisernen Dreifuſses weithin ins Laboratorium geschleudert wurde. Nur einem Zufall hat es Verfasser zu verdanken, daſs er hierbei mit einer verhältniſsmäſsig leichten Augenverletzung davon kam. Es kann daher nicht genug Vorsicht bei der Darstellung von Schwefelphosphor aus gewöhnlichem Phosphor und Schwefel angewandt werden.

Aus der so erhaltenen grau-krystallinischen Masse wurde dann die reine Verbindung durch Destillation als blafsgelber spröder Körper erhalten. Um auf denselben Brom einwirken zu lassen, wurden 100 Grm. des möglichst fein gepulverten Schwefelphosphors mit Schwefelkohlenstoff übergossen und aus einem Scheidetrichter 200 Grm. gleichfalls mit Schwefelkohlenstoff verdünntes Brom (gleiche Volumina) tropfenweise hinzugefügt, während das Gefäfs wegen der eintretenden Temperaturerhöhung durch kaltes Wasser gekühlt wurde. Wenn man durch Schütteln des Kolbens dafür sorgt, dafs das zufliefsende Brom immer in möglichst vielfache Berührung mit dem in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefelphosphor kommt, so verschwindet die Farbe des Broms sofort und man erhält nach Beendigung der Einwirkung eine nur schwach roth gefärbte Flüssigkeit, während gleichzeitig der Schwefelphosphor fast völlig verschwunden ist.

Das erhaltene Product wurde nun, um den Schwefelkohlenstoff davon zu trennen, im Wasserbade mit der Vorsicht destillirt, dafs die Temperatur desselben nicht über 80° stieg und zuletzt die letzten Reste Schwefelkohlenstoff durch einen Strom trockener Kohlensäure entfernt.

Die so erhaltene ölige, trüb aussehende Flüssigkeit bot noch wenig Garantieen der Reinheit. Sie wurde deshalb mit dem sechsfachen Volum wasserfreien Aethers behandelt, worin sich der gröfste Theil unter Zurücklassung einer zähen gelben Substanz löste, die durch Absetzenlassen und Decantiren klar erhaltene Lösung abgegossen und nun der Aether im Wasserbade verdunstet, indem wiederum durch einen schnellen Strom Kohlensäure die letzten Reste Aether entfernt wurden. Man mufs hierbei für ein möglichst vollständiges Trocknen der Kohlensäure Sorge tragen, indem sich das Product der Einwirkung durch Feuchtigkeit unter Abscheidung von Schwefel zersetzt, so dafs auch durch sehr geringe Mengen von Was-

ser eine Trübung eintritt. Deshalb ist auch meistens die erhaltene Flüssigkeit opalisirend, da, wie in neuester Zeit mehrfach gezeigt, die Gase nicht gänzlich von aller Feuchtigkeit befreit werden können. In diesem Fall erhält man jedoch die Flüssigkeit leicht dadurch klar, dafs man dieselbe in einem sehr gut schliefsenden Gefäfse sich selbst überläfst. Die ausgeschiedene Trübung setzt sich dann in Form eines Hauches fest an die Wände des Gefäfses und man kann die Flüssigkeit klar abgiefsen. Durch Destillation läfst sich die Trübung nicht entfernen, denn die Verbindung ist nicht unzersetzt flüchtig.

Die Analyse derselben wurde nach der Methode von Carius so ausgeführt, dafs eine im zugeschmolzenen Röhrchen abgewogene Menge Substanz mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber in ein Glasrohr eingeschmolzen, das Röhrchen durch Schütteln zerschmettert und nun das Rohr einige Stunden im Wasserbade erhitzt wurde.

Das abgeschiedene Bromsilber konnte dann direct gewogen und Schwefel und Phosphor im Filtrat auf gewöhnliche Weise bestimmt werden.

Ich erhielt so folgende Zahlen :

1. 0,4124 Grm. Substanz lieferten 0,6458 AgBr, entsprechend 0,2748 Br = 66,63 pC., 0,6035 $BaSO^4$, entsprechend 0,08238 S = 20,01 pC. und 0,1875 $P^2O^7Mg^2$, entsprechend 0,05236 P = 12,69 pC.
2. 0,5329 Grm. Substanz lieferten 0,8340 AgBr, entsprechend 0,3549 Br = 66,60 pC., 0,7841 $BaSO^4$, entsprechend 0,1077 S = 20,21 pC. und 0,2448 $P^2O^7Mg^2$, entsprechend 0,06835 P = 12,83 pC.
3. 0,6023 Grm. Substanz lieferten 0,9444 AgBr, entsprechend 0,4018 Br = 66,72 pC., 0,8836 $BaSO^4$, entsprechend 0,1213 S = 20,15 pC. und 0,2778 $P^2O^7Mg^2$, entsprechend 0,07744 P = 12,86 pC.

Demnach hatte die Verbindung die Zusammensetzung $P^2S^3Br^4$:

	Berechnet	Gefunden		
		1.	2.	3.
P	12,97	12,69	12,83	12,86
S	20,08	20,01	20,21	20,15
Br	66,95	66,63	66,60	66,72
	100,00	99,33	99,64	99,73.

Der Dreifach-Schwefelphosphor hatte sich also direct mit vier Atomen Brom verbunden. Es war diefs auch von vornherein deshalb wahrscheinlich, weil gerade ein Molecul P^2S^3 = 158 genügt hatte, um die Eigenschaften von zwei Moleculen Brom = 320 verschwinden zu machen.

Um diese Formel weiter zu bestätigen und die Verbindung als Pyrosulfobromid zu charakterisiren, liefs ich zunächst Phosphorsuperbromid darauf einwirken. Dabei konnte, wenn der Verbindung die Formel

$$\overset{Br^2}{\underset{S}{}}P - S - P\overset{Br^2}{\underset{S}{}}$$

zukam, folgende Reaction eintreten :

$$\overset{Br^2}{\underset{S}{}}P - S - P\overset{Br^2}{\underset{S}{}} + PBr^5 = 3\,\overset{Br^2}{\underset{S}{}}PBr.$$

Es wurden deshalb 20 Grm. $P^2S^3Br^4$ mit 18 Grm. PBr^5 in ein Glasrohr eingeschmolzen und diefs einige Stunden im Wasserbade erhitzt. Es war dadurch das feste Phosphorsuperbromid völlig verschwunden und eine durch Brom etwas gefärbte leicht bewegliche Flüssigkeit entstanden. Beim Oeffnen des Rohrs erstarrte dieselbe aber sofort, und zeigte nun, nachdem sie durch Schütteln mit Wasser, Lösen in Schwefelkohlenstoff und Verdampfen der filtrirten und mit Chlorcalcium entwässerten Lösung gereinigt war, die charakteristischen Eigenschaften des Orthophosphorsulfobromids PBr^3S (siehe unten). Die erhaltene Menge betrug 33 Grm., während sich 38 Grm. berechnen, bei der Mannigfaltigkeit der Operationen jedenfalls eine sehr nahe Uebereinstimmung.

Die betreffende Verbindung war also zweifellos Pyrophosphorsulfobromid, dem nach Darstellung und Eigenschaften die rationelle Formel

$$\begin{matrix}Br^2\\S\end{matrix}P - S - P\begin{matrix}Br^2\\S\end{matrix}$$

zukommt.

Diefs Pyrobromid bildet eine ölige hellgelbe Flüssigkeit, welche an der Luft stark raucht, indem sie sich unter Schwefelabscheidung dabei trübt. Ihr Geruch ist zugleich aromatisch und stechend. Er erinnert an den des Orthosulfobromids, ist jedoch noch unangenehmer als dieser. Das spec. Gewicht ist bei 17° = 2,2621.

Das Sulfobromid ist nicht unzersetzt destillirbar; es zerfällt in höherer Temperatur in Schwefel, Fünffach-Schwefelphosphor und eine überdestillirende, etwa bei 205° siedende Flüssigkeit P^2Br^6S, eine moleculare Addition von $PSBr^3 + PBr^3$, welche weiter unten beschrieben werden soll. Letzterer Flüssigkeit ist, wenn man schnell destillirt, noch unzersetztes Pyrobromid beigemengt.

Da nun Orthophosphorsulfobromid beim Destilliren ebenfalls in Schwefel und P^2Br^6S zerfällt, so ist anzunehmen, dafs sich das Pyrophosphorsulfobromid zuerst in P^2S^5 und $PSBr^3$ zersetzt, indem

$$3\,P^2S^3Br^4 = P^2S^5 + 4\,PSBr^3,$$

und dafs aus $PSBr^3$ dann erst P^2SBr^6 und freier Schwefel entstehen.

In dieser Beziehung verhielte sich also das Pyrophosphorsulfobromid wie das von Geuther *) und mir dargestellte Pyrophosphoroxychlorid, welches durch längeres Erhitzen in Orthophosphoroxychlorid und Phosphorsäureanhydrid zerfällt:

$$3\,P^2O^3Cl^4 = P^2O^5 + 4\,POCl^3.$$

*) Jenaische Zeitschrift med.-nat. 7, 108.

Durch Wasser erleidet das Pyrobromid eine sehr complicirte Zersetzung. Es tritt Abscheidung von Schwefel und etwas Orthophosphorsulfobromid unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff ein, während sich gleichzeitig phosphorige Säure und eine neue schwefelhaltige Phosphorsäure bildet. Diese zeigte folgende Reactionen :

Die vom Schwefel und Sulfobromid abfiltrirte Flüssigkeit giebt mit Ammoniak und Magnesiumgemisch in der Kälte keinen, beim Kochen aber sofort einen krystallinischen Niederschlag. Dieser, abfiltrirt und ausgewaschen, löst sich in Säuren klar auf, doch ist die Lösung nur kurze Zeit beständig, indem bald Schwefelwasserstoffentwickelung und Abscheidung von Schwefel eintritt.

Mit Silbernitrat tritt in der salpetersauren Lösung sofort ein schwarzer Niederschlag ein, mit Bleiacetat ein weifser Niederschlag, der in der Kälte unverändert bleibt, beim Kochen sich jedoch schwärzt.

Die Eigenschaft dieser Säure, durch Ammoniak und Magnesiumgemisch beim Kochen gefällt zu werden, zeigt nur die Pyrophosphorsäure. Wahrscheinlich ist deshalb die erhaltene Säure ein schwefelhaftiges Derivat derselben, etwa

$$\begin{array}{ccccccc} S = & P & - S - & P & = S \\ & \| & & \| & \\ & (OH)^2 & & (OH)^2. & \end{array}$$

Weitere Untersuchungen, deren Resultate ich später mittheilen werde, müssen diefs lehren.

Die Einwirkung von Alkalien ist analog der des Wassers, nur dafs dieselbe stürmischer verläuft und weder Schwefel noch Orthophosphorsulfobromid (welches im isolirten Zustande gegen Alkalien beständiger ist) ausgeschieden werden.

Ich habe oben angegeben, dafs beim Lösen des aus Schwefelphosphor und Brom erhaltenen Rohproducts in Aether

eine sehr dickflüssige gelbe Substanz ungelöst bleibe. Um diese zu reinigen löste ich sie wiederum in Schwefelkohlenstoff, da alle anderen versuchten Lösungsmittel entweder auf dieselbe einwirkten, oder sie ungelöst liefsen, filtrirte die Lösung unter einer Glasglocke und verjagte den Schwefelkohlenstoff durch Destillation im Kohlensäurestrom. Die Substanz sah nun reiner aus, war aber immer noch nicht völlig klar. Die Analyse ergab Zahlen, die sich der Formel des Metasulfobromids näherten, doch lag dasselbe jedenfalls noch nicht in reinem Zustande vor.

Die Bildung des Metabromids erklärte sich dadurch, dafs der von mir angewandte Dreifach-Schwefelphosphor noch etwas Fünffach-Schwefelphosphor enthielt, da, wie ich oben schon bemerkt, ein völlig reiner Dreifach-Schwefelphosphor aus rothem Phosphor kaum zu erhalten ist.

Es hätte dann folgende Reaction stattgefunden:

$$P^2S^3 + P^2S^5 + 4Br = 4PS^2Br.$$

Mit Wasser und Alkalien zersetzt sich die fragliche Substanz sehr complicirt, analog dem Pyrobromid. Mit Alkohol bildet dieselbe einen sehr schön krystallisirenden Aether von der Zusammensetzung $P^2S^5O^2(C^2H^5)^4$, der weiter unten beschrieben werden wird.

Zahlreiche Versuche, das Metabromid in reinem Zustande zu erhalten, sind bis jetzt fruchtlos geblieben. Vielleicht gelingt es mir jedoch, später ein directes Derivat desselben, z. B. $PS^2(OC^2H^5)$ darzustellen.

Durch Einwirkung von absolutem Alkohol lassen sich leicht aus dem Pyrophosphorsulfobromid Aethylderivate erhalten, welche jetzt beschrieben werden sollen. Das erste, welches sich in reinem Zustande darstellen läfst, ist das

Triäthoxylpyrophosphorsulfobromid, $P^2S^3(OC^2H^5)^3Br$.

In frisch über Natrium destillirten Alkohol (70,0 Grm.) wurde das Pyrophosphorsulfobromid (100 Grm.) langsam und unter Abkühlen eingegossen. Zuerst mufste dabei die Einwirkung durch Schütteln unterstützt werden, da das Sulfobromid nicht in Alkohol löslich ist. Sobald sich aber das erstere einigermafsen zersetzt hat, geht die Einwirkung sehr energisch vor sich, indem das Sulfobromid in dem entstandenen Aethylderivat sich löst.

Aus der nach Beendigung der Reaction erhaltenen klaren Flüssigkeit konnte dann durch Eingiefsen in Wasser ein gelbes Oel ausgefällt werden, welches, nachdem es durch Schütteln mit neuen Mengen Wasser völlig vom anhaftenden Bromwasserstoff befreit war, durch Stehen über Schwefelsäure unter der Luftpumpe leicht klar und trocken erhalten werden konnte.

Dasselbe bildete ein schwach gelbgefärbtes, an der Luft stark rauchendes Liquidum, dessen Menge 65,0 Grm. betrug. Eine Analyse desselben, nach der Methode von Carius durch Erhitzen einer gewogenen Menge mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber ausgeführt, ergab einen Bromgehalt von 30,7 pC. Diefs bewies, dafs das erhaltene Product kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge zweier Aetherbromide, $P^2S^3(OC^2H^5)^2Br^2$ und $P^2S^3(OC^2H^5)^3Br$ war, indem ersteres 39,21, letzteres 21,08 pC. Brom verlangt. Die ganze Menge der erhaltenen Flüssigkeit wurde deshalb in dem gleichen Volum Alkohol gelöst, einige Zeit stehen gelassen und dann mit Wasser ausgefällt.

Nach dem Trocknen über Schwefelsäure unter der Luftpumpe ergab das erhaltene Product bei der Analyse folgende Zahlen :

1. 0,9287 Grm. Substanz lieferten 0,4627 AgBr, entsprechend 0,1969 Br = 21,20 pC., 1,7534 BaSO^4, entsprechend 0,2408 S = 25,93 pC., und 0,5443 $P^2O^7Mg^2$, entsprechend 0,1520 P = 16,37 pC.

2. Beim Verbrennen mit Kupferoxyd und chromsaurem Blei gaben 0,4866 Grm. Substanz 0,3426 CO^2, entsprechend 0,09348 C = 19,24 pC., und 0,1795 H^2O, entsprechend 0,01995 H = 4,10 pC.

Daraus folgt, dafs der Verbindung die Formel $P^2S^3(OC^2H^5)^3Br$ zukommt:

	Berechnet	Gefunden 1.	Gefunden 2.
P	16,62	16,37	—
S	25,74	25,93	—
Br	21,45	21,20	—
C	19,30	—	19,24
H	4,02	—	4,10
O	12,87	—	—
	100,00.		

Das *Triäthoxylpyrophosphorsulfobromid* bildet eine gelbe klare Flüssigkeit, welche erst nach längerem Stehen an der Luft schwach raucht. Sie besitzt einen ätherischen, jedoch noch an das Sulfobromid erinnernden Geruch, hat ein spec. Gewicht = 1,3567 bei 19° C. und ist nicht unzersetzt destillirbar.

Mit Wasser und wässerigen Alkalien zusammengebracht tritt unter Schwefelabscheidung langsam Zersetzung ein. Alkoholische Lösungen zersetzen das Aetherbromid schneller, weil dieses in Alkohol löslich ist. Es entstehen in diesem Fall mercaptanartige Producte, Phosphorsäure und Brommetall.

Zur Darstellung dieser Verbindung habe ich es am Vortheilhaftesten gefunden, zuerst, wie oben angegeben, ein Gemisch der beiden Aetherbromide darzustellen und dieses dann mit Alkohol völlig in das Triäthoxylbromid überzuführen. So-bald nämlich der Alkohol irgend erhebliche Mengen Bromwasserstoffsäure gelöst enthält, tauscht er nur schwierig das Aethoxyl gegen Brom aus. Man erhält so 60 bis 65 pC. der berechneten Menge.

Pyrosulfophosphorsäureäthyläther, $P^2S^3(OC^2H^5)^4$.

Diese Verbindung läfst sich leicht aus der vorhergehenden durch längeres Digeriren mit Alkohol erhalten. Man löst dazu das Aetherbromid etwa in dem dreifachen Volum Alkohol und erhitzt am umgekehrten Liebig'schen Kühler einige Stunden im Wasserbade auf 40° C. Die erkaltete Flüssigkeit wird dann mit Wasser gefällt, der ausgeschiedene Aether gewaschen und unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet.

Die Analyse ergab :

1. 0,7339 Grm. Substanz lieferten 1,5341 $BaSO^4$, entsprechend 0,2106 S = 28,71 pC., und 0,4753 $P^2O^7Mg^2$, entsprechend 0,01327 P = 18,09 pC.
2. 0,4263 Grm. Substanz lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd und chromsaurem Blei 0,4409 CO^2, entsprechend 0,1202 C = 28,21 pC., und 0,2340 H^2O, entsprechend 0,0260 H = 6,10 pC.

Die Verbindung war also der gesuchte Aether $P^2S^3(OC^2H^5)^4$:

	Berechnet	Gefunden 1.	Gefunden 2.
P	18,34	18,09	—
S	28,40	28,71	—
C	28,40	—	28,21
H	5,92	—	6,10
O	18,94	—	—
	100,00.		

Das *pyrosulfophosphorsaure Aethyl* bildet eine gelbe, schwach aromatische, an Terpentinöl erinnernde Flüssigkeit, welche sich mit Wasserdämpfen theilweis unzersetzt destilliren läfst. Ihr spec. Gewicht ist bei 17° C. = 1,1892.

Ich will hier auf eine Relation der spec. Gewichte des Pyrophosphorsulfobromids und seiner Aethylderivate aufmerksam machen, welche jedoch möglicherweise nur auf einem Zufall beruht.

Die Differenz der spec. Gewichte vom Pyrobromid und Triäthoxylbromid verhält sich nämlich zu der von Pyrobromid

und neutralem pyrosulfophosphorsaurem Aethyl, wie die Differenz der Bromgehalte dieser Verbindungen.

Spec. Gewicht $P^2S^3Br^4$ — spec. Gewicht $P^2S^3(OC^2H^5)^3Br$ = 0,9054.
Spec. Gewicht $P^2S^3Br^4$ — spec. Gewicht $P^2S^3(OC^2H^5)^4$ = 1,0729.

$$0,9054 : 1,0729 = 3 : 4.$$

$$4 . 0,9054 = 3,62.$$
$$3 . 1,0729 = 3,21.$$

Mit alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr bis 60° erhitzt wurde das pyrosulfophosphorsaure Aethyl unter Bildung einer weifsen amorphen Substanz zersetzt. Doch war die Menge derselben nicht genügend, um eine Analyse vornehmen zu können, ebenso wie die unkrystallinische Beschaffenheit derselben auch zur weiteren Untersuchung nicht einlud. Aller Analogie nach müfste die Substanz das Amid $P^2S^3(NH^2)^4$ sein.

Diäthoxyldiäthsulfylpyrosulfophosphorsäureäther,
$P^2S^3(OC^2H^5)^2(SC^2H^5)^2$.

Bei der Darstellung der vorigen Verbindung bemerkt man immer beim Trocknen über Schwefelsäure am Boden des Gefäfses eine Menge kleiner weifser Krystalle, von denen man leicht den flüssigen Aether vermittelst Filtriren durch Asbest trennen kann.

In bedeutend gröfserer Menge erhält man diese Substanz, wenn man statt absoluten, wässerigen Alkohol auf Pyrophosphorsulfobromid bei einer Temperatur von 40° einwirken läfst. Beim Verdunsten des Alkohols bilden sich dann grofse schöne tafelförmige Krystalle, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt werden müssen.

Die allerergiebigste Quelle zur Bildung dieser Verbindung ist aber die als unreines Metasulfobromid oben besprochene Verbindung. Behandelt man diese mit Alkohol, so scheint zuerst gar keine Einwirkung einzutreten, nach einiger

Zeit jedoch erwärmt sich die Flüssigkeit, mitunter bis zum Sieden des Alkohols und der zähe Körper verschwindet zum gröfsten Theil. Beim Erkalten scheidet sich eine grofse Menge der betreffenden Verbindung aus.

Eine Verbrennung mit chromsaurem Blei führte zu folgenden Zahlen:

0,4107 Grm. Substanz lieferten 0,3891 CO^2, entsprechend 0,10616 = 25,84 pC., und 0,2018 H^2O, entsprechend 0,02242 H = 5,46 pC.

Danach hatte also die Verbindung die Zusammensetzung

$$P^2S^5O^2(C^2H^5)^4 = \begin{array}{c} S = P - S - P = S \\ \quad\;\; \| \qquad\quad \| \\ (OC^2H^5)^2\;(SC^2H^5)^2 \end{array}.$$

	Berechnet	Gefunden
P	16,76	—
S	43,25	—
O	8,63	—
C	25,95	25,84
H	5,41	5,46
	100,00.	

Dieser Aether ist schon früher von Carius*) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf disulfophosphorsaures Aethyl dargestellt und als pentasulfopyrophosphorsaures Aethyl $\begin{matrix} O^2 \\ S^3 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} (PS)^2 \\ (C^2H^5)^4 \end{matrix}\right.$ bezeichnet worden.

Derselbe bildet farblose, monokline, in der Kälte geruchlose Krystalle, die leicht gut ausgebildet erhalten werden können. Das spec. Gewicht derselben ist nach Carius 1,3175 bei 25° C., ihr Schmelzpunkt 71,2° C.

Bei der Bildung dieser Verbindung aus $P^2S^3Br^4$ entstehen gleichzeitig, aufser Bromwasserstoff, Phosphorsäure und Diäthylphosphorsäure, die sich leicht durch ihr lösliches Bleisalz von der gewöhnlichen und der Monäthylphosphorsäure unterscheiden läfst.

*) Beitrag zur Theorie der mehrbasischen Säuren von L. Carius, S. 68.

Die Einwirkung geht also nach folgendem Schema vor sich:

$$5 P^2S^3Br^4 + 14 C^2H^5OH + 6 OH^2$$
$$= 3 P^2S^3(OC^2H^5)^2(SC^2H^5)^2 + 2 PO(OH)^3 + 2 PO(OH)(OC^2H^5)^2 + 20 BrH.$$

Eine ähnliche Gleichung läfst sich auch für die Einwirkung des Metabromids aufstellen.

Der Theorie nach sollte es zwei Isomere dieses Aethers geben:

$$\underset{(SC^2H^5)(OC^2H^5)}{S = \overset{}{P} - S - \overset{}{P} = S} \qquad \underset{(SC^2H^5)^2 \quad (OC^2H^5)^2.}{S = P - S - P = S}$$

Spätere Untersuchungen müssen zeigen, welche von diesen beiden Formeln dem oben beschriebenen Aether zukommt und unter welchen Bedingungen die zweite isomere Verbindung erhalten werden kann.

Ich habe oben dem Pyrobromid $P^2S^3Br^4$ die Structurformel $\underset{S}{Br^2}P - S - P\underset{S}{Br^2}$ gegeben. Dasselbe liefse sich aber auch noch anders constituirt auffassen. Erstens könnte man aus seiner Entstehung schliefsen, dafs dasselbe eine moleculare Addition von zwei Molecul Brom und 1 Molecul Dreifach-Schwefelphosphor sei, ähnlich wie viele Chemiker das Phosphorsuperchlorid als $PCl^3(Cl^2)$ auffassen.

Dafs diese Ansicht nicht richtig ist, haben die eben beschriebenen Aethoxylderivate bewiesen; denn wenn das Brom durch eine Gruppe mit freien Verwandtschaften ersetzt wird, so mufs selbstverständlich auch der damit verbundene Rest P^2S^3 freie Affinitäten besitzen.

Ferner könnte man die Verbindung zwar als atomistische gelten lassen, aber vom dreiwerthigen Phosphor ableiten wollen. Dann wären folgende zwei Formeln möglich:

$$Br - \underset{Br}{\underset{|}{P}} - S - S - S - \underset{Br}{\underset{|}{P}} - Br, \qquad Br - S - \underset{Br}{\underset{|}{P}} - S - \underset{Br}{\underset{|}{P}} - S - Br.$$

Was die erste Formel betrifft, so habe ich die Unwahrscheinlichkeit dieser und analoger Formeln schon oben ausführlich besprochen.

Die zweite Formel würde voraussetzen, dafs sich bei der Einwirkung von Brom auf P^2S^3 je eine Verwandtschaftseinheit von zwei Atomen Schwefel vom Phosphor lösten und je ein Bromatom mit sich verbänden, ebenso wie eine ähnliche Lösung der Affinitätseinheiten bei der Einwirkung von Chlor auf Benzol eintritt. Diese Annahme halte ich aber erstens deshalb für unwahrscheinlich, weil die Affinität des Broms gegen Schwefel eine so geringe, die des Schwefels zum Phosphor aber eine bedeutende ist, und zweitens weil dann aller Analogie nach der Fünffach-Schwefelphosphor die Zusammensetzung:

$$\begin{array}{ccccccccc} S & - & P & - & S & - & P & - & S \\ & \diagdown & | & & & & | & \diagup & \\ & & S & & & & S & & \end{array}$$

haben müfste, eine Annahme, deren Unwahrscheinlichkeit sofort ersichtlich. Auch müfste es dann zwei isomere Triäthoxylbromide geben, nämlich:

$$\begin{array}{ccccccccccc} (C^2H^5O) & - & S & - & P & - & S & - & P & - & S - (OC^2H^5) \\ & & & & | & & & & | & & \\ & & & & Br & & & & OC^2H^5 & & \end{array} \quad \text{und}$$

$$\begin{array}{ccccccccccc} (C^2H^5O) & - & S & - & P & - & S & - & P & - & S - Br \\ & & & & | & & & & | & & \\ & & & & OC^2H^5 & & & & OC^2H^5 & & \end{array}$$

eine Folgerung, welche durch die experimentelle Untersuchung nicht bestätigt wird.

II. Orthophosphorsulfobromid *), $PSBr^3$.

Dieses Bromid läfst sich, wie schon oben angegeben, aus den Zersetzungsproducten des Pyrobromids durch die Wärme erhalten. Doch will ich, ehe ich diese Bildungsweise bespreche,

*) Vorläufige Mittheilung siehe Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **4**, 777 u. **5**, 4.

zuvor eine leichtere Methode zur Darstellung dieser Verbindung angeben, nach welcher man es in jeder beliebigen Menge bequem erhalten kann.

Man löst dazu gleiche Theile Phosphor und Schwefel für sich in Schwefelkohlenstoff auf und vereinigt dann die klaren Lösungen. Es ist diefs ganz ohne Gefahr, da, wie ich schon oben bemerkt, Phosphor und Schwefel in Lösung nicht auf einander einwirken.

Zu der so erhaltenen Flüssigkeit läfst man dann, unter stetem Abkühlen, aus einem Scheidetrichter tropfenweise 8 Th. Brom fliefsen und destillirt nach beendigter Einwirkung den Schwefelkohlenstoff, zuletzt im Kohlensäurestrom, ab. Man erhält so eine meist trüb aussehende Flüssigkeit, die man nun mit grofser Flamme möglichst schnell destillirt. Das zuerst Uebergehende fängt man zweckmäfsig als noch etwas schwefelkohlenstoffhaltig für sich auf. Es geht so viel Sulfobromid unzersetzt über, welches sich theils im Hals der Retorte, theils in der Vorlage, aus der darin übergehenden Flüssigkeit, in Krystallen absetzt. Das übrige Sulfobromid wird erhalten, wenn man den flüssigen Inhalt der Vorlage so lange mit immer frischen Mengen Wasser behandelt, bis das anfänglich gelbe, am Boden liegende Oel zu einer festen Masse erstarrt ist. Diese, welche ein Vereinigungsproduct von Sulfobromid und Wasser ist (siehe unten), wird, nachdem sie durch Appressen mit Fliefspapier möglichst getrocknet, in Schwefelkohlenstoff gelöst, die Lösung mit Chlorcalcium völlig vom Wasser befreit und dann der Schwefelkohlenstoff im Kohlensäurestrom abdestillirt. Das Sulfobromid bleibt dann als gelbe Flüssigkeit zurück, welche meistens erst bei Berührung mit einem festen Körper zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt.

Die Analyse derselben ergab folgende Resultate :

0,5631 Grm. Substanz lieferten 1,1047 AgBr, entsprechend 0,4454 Br = 79,10 pC., 0,4379 $BaSO^4$, entsprechend 0,06013 S = 10,60 pC. und 0,2018 $P^2O^7Mg^2$, entsprechend 0,05636 P = 10,01 pC.

Diese Zahlen ergeben die Formel $PSBr^3$:

	Berechnet	Gefunden
P	10,23	10,01
S	10,56	10,60
Br	79,21	79,10
	100,00	99,71.

Das *Orthophosphorsulfobromid* wurde von Baudrimont*) zuerst erhalten und zwar durch Einwirkung von Phosphorsuperbromid auf Schwefelwasserstoff oder Schwefelantimon und durch directe Vereinigung von Phosphorbromür und Schwefel.

Dasselbe bildet nach diesem Chemiker eine gelbe, sehr dichte Masse von ekelerregendem Geruch. Nach meinen Beobachtungen bildet dasselbe gelbe Octaëder des regulären Systems, welche aus einer Lösung in Phosphorbromür gut ausgebildet erhalten werden können, oder in geschmolzenem Zustande eine gelbe strahlig krystallinische Masse. Es besitzt einen aromatisch stechenden, die Augen heftig reizenden Geruch und schmilzt bei 38° C. **). Ist es einmal geschmolzen, so bleibt es lange Zeit flüssig — in kleineren Mengen tage-, ja wochenlang —, erstarrt aber sofort bei Berührung mit einem festen Körper. Da das Sulfobromid leicht darstellbar ist, so läfst sich dieses Verhalten sehr gut als Vorlesungsversuch benutzen, um den Procefs des Ueberschmelzens daran zu veranschaulichen. Man schliefst dazu in ein Glasrohr etwas von der Verbindung ein und schmilzt dieselbe mit der Vorsicht, dafs noch ein kleines Stück des festen Körpers zurück-

*) Compt. rend. 53, 517; Zeitschrift für Chemie 1862, 120.

**) Die Angabe (Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. 4, 777), dafs der Schmelzpunkt bei 35° C. liege, beruht auf einer Verwechselung des reinen Sulfobromids mit dem Hydrat $PSBr^3 + H^2O$, welche Verbindung bei 35° C. schmilzt; siehe unten.

bleibt. Läfst man dann den geschmolzenen Theil in das andere Ende des Rohrs laufen, so bleibt er auch beim Abkühlen flüssig, erstarrt aber sofort, wenn man ihn wieder zurückfliefsen läfst.

Das spec. Gewicht des Sulfobromides ist = 2,85 bei 17° C.

Mit Phosphorsuperchlorid setzt es sich einfach um, indem Phosphorsuperbromid und Phosphorsulfochlorid entstehen :

$$5\,PBr^3S + 3\,PCl^5 = 5\,PCl^3S + 3\,PBr^5.$$

In Aether, Schwefelkohlenstoff, Phosphorchlorür und -bromür ist es leicht löslich. Mit Alkohol geht es sehr leicht Umsetzung ein, indem der schon von Carius dargestellte Aether $PS(OC^2H^5)^3$ als farblose, aromatisch riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit gebildet wird.

Gegen Wasser ist das Sulfobromid ziemlich beständig. In der Kälte wird es erst nach längerer Zeit davon angegriffen, beim Erhitzen geht die Einwirkung zwar schneller vor sich, ein grofser Theil des Bromids geht aber unzersetzt mit den Wasserdämpfen über. Die Zersetzung selbst ist eine sehr eigenthümliche.

Es schien nämlich, als ob das Wasser rein katalytisch auf das Phosphorsulfobromid einwirkte und diefs zum gröfsten Theil in Phosphorbromür resp. phosphorige Säure und Bromwasserstoff und freien Schwefel spaltete, während nur wenig Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff dabei gebildet wurde.

Bei einer quantitativen Bestimmung der Zersetzungsproducte, welche so ausgeführt wurde, dafs eine gewogene Quantität Phosphorsulfobromid einige Stunden mit Wasser auf 100° erhitzt wurde, lieferten 1,1343 Grm. Substanz 0,0861 freien Schwefel = 7,59 pC. und 0,1138 $P^2O^7Mg^2$ = 2,81 pC. Phosphor. Das Filtrat von der gefällten phosphorsauren Ammoniak-Magnesia wurde dann mit Salpetersäure gekocht, um die phosphorige Säure in Phosphorsäure zu verwandeln, und so 0,2937 Grm. $P^2O^7Mg^2$ erhalten, entsprechend 7,23 pC. Phosphor. Der der phosphorigen Säure zugehörige Phosphor, entsprach dem gebildeten Schwefel, indem 7,59 pC. Schwefel 7,34 pC. Phosphor verlangen. Es waren also nur 28,01 pC. des Phosphorsulfobromids

in Schwefelwasserstoff und Phosphorsäure, und 71,99 pC., d. h. das $2^1/_2$ (genau 2,57)-fache in Schwefel und phosphorige Säure zersetzt.

An eine Reduction der Phosphorsäure durch Schwefelwasserstoff in statu nascendi war hierbei nicht zu denken, da sonst auch bei der Zersetzung vou Phosphorsulfochlorid phosphorige Säure sich bilden müfste, was nicht der Fall ist. Ich untersuchte nun das Product der Einwirkung von Natronlauge auf Phosphorsulfochlorid, das von Wurtz zuerst dargestellte schwefelphosphorsaure Natron $PS(NaO)^3$ und glaube in dem Verhalten dieses Salzes den Schlüssel zu der sonderbaren Zersetzung des Phosphorsulfobromids gefunden zu haben.

Wurtz giebt an, dafs wenn man aus dem schwefelphosphorsauren Natron durch Säuren die freie Schwefelphosphorsäure abscheiden wolle, diese sofort in Schwefelwasserstoff und Phosphorsäure zersetzt werde. Diefs ist jedoch nicht ganz richtig, indem neben obigen Producten auch immer phosphorige Säure und Schwefel entstehen. Man kann diefs leicht dadurch nachweisen, dafs man Phosphorsulfochlorid mit Natronlauge einige Minuten in einem Reagenscylinder kocht, dann von dem noch nicht zersetzten Phosphorsulfochlorid abgiefst und nun mit Salzsäure übersättigt. Es entsteht dann in der Kälte nach einiger Zeit, beim Kochen rascher, eine Trübung von ausgeschiedenem Schwefel und im Filtrat sind reichliche Mengen von phosphoriger Säure.

Durch diese Beobachtung erklärt sich, wie mir scheint, sehr ungezwungen die Zersetzung des Phosphorsulfobromids und -chlorids durch Wasser.

Da diese Verbindungen nämlich mit Wasser zusammengebracht sowohl den Schwefel, wie das Chlor oder Brom austauschen, so können verschiedene Producte entstehen, je nachdem zuerst der Schwefel oder das Chlor resp. Brom ausgetauscht werden. Tritt zuerst der Schwefel aus, so bildet sich

zuerst Schwefelwasserstoff und Phosphoroxychlorid, welche letztere Verbindung dann sofort in Salzsäure und Phosphorsäure zerfallen mufs; die Endproducte sind also neben den Haloïdsäuren Schwefelwasserstoff und Phosphorsäure. Tritt aber zuerst das Chlor resp. Brom aus, so entstehen zunächst $PS(OH)^3$ und Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure. Da nun, wie oben gezeigt, die erstere Verbindung theilweise in freien Schwefel und phosphorige Säure zerfällt, so müssen diese Verbindungen auch unter den Endproducten der Zersetzung sein. Nun liegt der erstere Fall offenbar bei dem Phosphorsulfochlorid vor, der letztere beim Phosphorsulfobromid, indem in diesen Verbindungen das Brom viel leichter als das Chlor ersetzt werden kann, da man nach Carius *) Phosphorsulfochlorid in zugeschmolzenen Röhren erhitzen mufs, um $PS(OC^2H^5)^3$ zu erhalten, hingegen Phosphorsulfobromid sogleich von Alkohol zersetzt wird.

Allerdings entsteht bei der Zersetzung des schwefelphosphorsauren Salzes nicht dieselbe Menge phosphoriger Säure, wie bei der Zersetzung des Phosphorsulfobromids; allein es ist diefs auch nicht anders möglich, da bei einer Zersetzung, wo es auf den Unterschied der Gröfse der Affinitäten ankömmt, mit der zwei Körper in einer Verbindung festgehalten werden, es gewifs von grofsem Einflufs sein wird, ob darin zwei so verschiedene Dinge wie Br und NaO enthalten sind.

Ich habe oben angegeben, dafs das Orthophosphorsulfobromid auch aus dem Pyrophosphorsulfobromid erhalten werden könne. Unterwirft man nämlich letzteres der Destillation, so geht ziemlich constant bei 205° eine gelblich gefärbte Flüssigkeit über, welche im Wesentlichen aus einer Verbindung P^2SBr^6 besteht. Nachdem dieses Product noch einigemal

*) Beitrag zur Theorie der mehrbasischen Säuren von L. Carius, S. 10.

destillirt, um dasselbe vom mit übergegangenen $PSBr^3$ völlig zu trennen, lieferte der bei 205° siedende Theil bei der Analyse folgende Zahlen:

1. 0,8580 Grm. Substanz gaben 1,6966 AgBr, entsprechend 84,10 pC. Br, 0,4000 $BaSO^4$, entsprechend 6,1 pC. S, und 0,3301 $P^2O^7Mg^2$, entsprechend 10,7 pC. P.
2. 0,5017 Grm. Substanz gaben 0,9871 AgBr, entsprechend 83,7 pC. und 0,2035 $BaSO^4$, entsprechend 5,56 pC. S und 0,2016 $P^2O^7Mg^2$, entsprechend 11,12 pC. P.

Analyse 1. und 2. sind von Producten verschiedener Darstellung.

Diesen Zahlen nach war die Verbindung nach der Formel P^2SBr^6 zusammengesetzt:

	Berechnet	Gefunden 1.	Gefunden 2.
Br	83,61	84,10	83,70
S	5,59	6,10	5,56
P	10,80	10,70	11,12
	100,00	100,90	100,38.

In einer Kältemischung von Eis und Kochsalz erstarrt diese Verbindung zu einer weifsen Masse, die bei — 5° C. wieder zu schmelzen beginnt. Sie siedet bei 205° unter theilweiser Zersetzung, so dafs dieselbe durch vielfach wiederholte Destillation gänzlich in Schwefel und Phosphorbromür zerlegt werden kann. Diese Verbindung ist demnach wohl als eine moleculare Addition von $PSBr^3 + PBr^3$ zu betrachten, analog der Verbindung $POCl^3 + BCl^3$ von Gustavson *).

Auch durch langsame Destillation von Orthophosphorsulfobromid erhält man die Verbindung P^2SBr^6. Bei schneller Destillation ist letzterer viel unzersetztes Sulfobromid beigemengt, welches sich in der Vorlage zu gelben Krystallen verdichtet.

*) Zeitschrift für Chemie 1871, 417.

Giefst man die Verbindung P^2SBr^6 in Wasser und befördert die Zersetzung durch häufiges Umrühren, Abgiefsen des bromwasserstoffhaltigen Wassers und Ersetzen desselben durch frisches, so erstarrt die zuerst als gelbes Oel am Boden liegende Verbindung zu einer festen krystallinischen, an der Luft nicht rauchenden Masse. Dieselbe wurde mit Fliefspapier abgeprefst, so lange als dieses noch feucht wurde, und dann über concentrirte Schwefelsäure oder Kalihydrat zum völligen Trocknen hingestellt. Merkwürdigerweise war die Verbindung dann sogar nach Wochen noch wasserhaltig, und rauchte nun stark unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure.

Es lag daher die Vermuthung nahe, dafs dieselbe das Wasser nicht als anhängendes, sondern als chemisch gebundenes oder als Krystallwasser enthalte. Die Verbindung wurde daher, nachdem sie einige Zeit über gepulvertem Kalihydrat unter einer Glasglocke gestanden hatte, mit chromsaurem Blei verbrannt, um den Wassergehalt quantitativ zu bestimmen.

1. 1,4065 Grm. Substanz lieferten 0,0837 H^2O, entsprechend 5,96 pC.
2. 1,2422 Grm. Substanz lieferten 0,0672 H^2O, entsprechend 5,41 pC.

Bei Analyse 1. hatte die Verbindung nach vollständigem Appressen eine Stunde, bei Analyse 2. drei Stunden über Kalihydrat gestanden und rauchte im letzteren Falle schwach.

Obige Zahlen stimmen ziemlich gut auf die Formel $PSBr^3 + H^2O$.

	Berechnet	Gefunden 1.	2.	Mittel
H^2O	5,607	5,96	5,41	5,68.

Das Bromid $PSBr^3 + PBr^3$ hatte sich also so zersetzt, dafs an die Stelle des Phosphorbromürs ein Molecül Wasser getreten war.

Dieses Hydrat bildet eine schöne gelbe krystallinische Masse, von aromatischem, die Augen reizendem Geruch, welcher beim Appressen der Verbindung mit Fliefspapier besonders unangenehm hervortritt. Das spec. Gewicht desselben

ist bei 18° C. = 2,7937. Es schmilzt bei 35° C. und zerfällt dabei in Wasser und reines Sulfobromid.

Anfangs raucht das Hydrat nicht an der Luft, nach einigen Tagen bildet sich jedoch Bromwasserstoffsäure, indem eine allmälige Zersetzung der Verbindung eintritt. Man könnte diese auch als atomistische Verbindung $PBr^3(SH)(OH)$ auffassen, doch ist diefs deshalb nicht wahrscheinlich, weil, wenn man die Verbindung in Schwefelkohlenstoff löst, das Wasser abgeschieden wird und sich dann durch Chlorcalcium entfernen läfst.

Ich stelle zum Schlufs dieser Abhandlung die von mir neu dargestellten und die ihnen zugehörigen bekannten Verbindungen mit den von mir als wahrscheinlich betrachteten rationellen Formeln übersichtlich zusammen :

Anhydride	Metareihe	Pyroreihe	Orthoreihe
P^2O^5	$PO^2(OH)$	$(HO)^2OP\text{-}O\text{-}PO(OH)^2$	$PO(OH)^3$
		$(C^2H^5O)^2OP\text{-}O\text{-}PO(OC^2H^5)^2$	$PO(OH)^2C^2H^5$
		$(C^2H^5O)^2SP\text{-}O\text{-}PS(OC^2H^5)^2$	$PO(OH)(C^2H^5)^2$
			$PO(C^2H^5)^3$
P^2S^5		$(HO)^2SP\text{-}S\text{-}PS(OH)^2$ *)	$PS(OH)^3$ *)
		$(C^2H^5O)^2SP\text{-}S\text{-}PS(OC^2H^5)^2$	$PS(OC^2H^5)^2(OH)$
		$(C^2H^5O)^2SP\text{-}S\text{-}PS(SC^2H^5)^2$	$PS(OC^2H^5)^3$
			$PS(SC^2H^5)(OC^2H^5)OH$
			$PS(SC^2H^5)(OC^2H^5)^2$
			$PS(SC^2H^5)^2OH$
			$PS(SC^2H^5)^2(OC^2H^5)$
			$PS(SC^2H^5)^3$
			$PS(SH)^3$ *)
			$PS(SC^2H^5)^2(SH)$

*) Diese Verbindungen sind nicht in freiem Zustande, sondern nur in ihren Salzen bekannt.

Anhydride	Metareihe	Pyroreihe	Orthoreihe
PCl^5		$Cl^2OP\text{-}O\text{-}POCl^2$	$POCl^3$
			$POCl^2(OC^2H^5)$
			$POCl(OC^2H^5)^2$
			$PO(OC^2H^5)^3$
			$PSCl^3$
			$PS(OC^2H^5)^2Cl$
			$PS(OC^2H^5)(SC^2H^5)Cl$
			$PS(OC^2H^5)^3$
PCl^3Br^2			$POCl^2Br$
		PBr^5	$POBr^3$
			$PSCl^2Br$
	PS^2Br	$Br^2SP\text{-}S\text{-}PSBr^2$	$PSBr^3$
		$(OC^2H^5)BrSP\text{-}S\text{-}PS(OC^2H^5)^2$.	

Diese Verbindungen sind theils von Hofmann, Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. **5**, 110, theils von Carius, Beitrag zur Theorie der mehrbasischen Säuren, Heidelberg 1861, theils von Wichelhaus, diese Annal. Supplbd. **6**, 257, theils von Geuther und mir, Jenaische Zeitschr. **7**, 103, theils von mir in dieser Abhandlung und Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. **5**, 6 u. 9 beschrieben. Die übrigen finden sich in den meisten Lehrbüchern angegeben.

Karlsruhe, Laboratorium des Polytechnicums, Juni 1872.

Ein Beitrag zur Bildung von Schwefelmetallen;

von *E. Priwoznik*,
Chemiker am k. k. Hauptmünzamte.

(Der k. Academie der Wissenschaften zu Wien vorgelegt in der Sitzung am 14. März 1872.)

Durch die Bd. 163, 371 beschriebene Untersuchung über die chemische Veränderung einer antiken Bronze fand ich mich veranlafst, das Verhalten mehrerer Metalle gegen lösliche alkalische Schwefelverbindungen genauer zu untersuchen. Vornehmlich trug auch der Umstand hierzu bei, dafs die Fachliteratur nur einige ganz kurze Angaben hierüber enthält, welche sich blofs auf Silber und Quecksilber beschränken.

Die meisten Metalle erleiden im blanken Zustande, selbst nach mehrmonatlicher Berührung mit den Lösungen der alkalischen Supersulfurete, nur so unbedeutende Veränderungen, dafs sie keiner besonderen Beachtung werth sind; so werden Cadmium, Blei, Wismuth, Antimon, Zink, Kobalt und Aluminium durch eine Lösung von gelbem Schwefelammonium äufserst wenig angegriffen und nur einige davon bedecken sich mit ganz schwachen Anlauffarben.

Andere Metalle geben aber Reactionen, welche wohl einige Aufmerksamkeit verdienen.

Im Folgenden finden sich die mit Kupfer, Silber, Zinn, Nickel und Eisen angestellten Versuche beschrieben, bei welchen einige Erscheinungen beobachtet wurden, die meines Wissens bisher unbeachtet geblieben sind.

1. *Kupfer*. Auf galvanoplastischem Wege dargestelltes und daher sehr reines Kupfer färbte sich in gelbem Schwefel-

ammonium, dem noch eine beträchtliche Menge Schwefel zugesetzt war, sofort dunkel, und schon nach kurzer Zeit bildete sich an der ganzen Oberfläche eine Kruste, welche an der, dem Metalle zugekehrten inneren Seite mehr oder weniger braunschwarz, an der äufseren jedoch blauschwarz war; sie trennte sich bald vom Kupfer, um einer neuen Platz zu machen. Man erhält in verhältnifsmäfsig kurzer Zeit nicht unbeträchtliche Mengen von dieser Substanz, welche bald der ganzen Masse nach eine blaue Farbe annimmt.

Der Körper ist *Einfach-Schwefelkupfer*, denn eine ungewogene Quantität gab 1,794 Grm. schwefelsaurem Baryt, entsprechend 0,246 Schwefel und 0,493 Kupfer. Hieraus berechnen sich auf 16 Theile Schwefel 32 Theile Kupfer, die Rechnung verlangt davon 31,7.

Von blauer Farbe erhielt man dieses Schwefelkupfer bisher nur auf trockenem Wege, und zwar entweder durch vorsichtiges Erwärmen eines Gemenges von fein zertheiltem metallischem Kupfer mit Schwefelblumen, oder durch Schmelzen von Kupfer mit Schwefelleber. Läfst man die Einwirkung des Schwefelammoniums auf das Kupfer längere Zeit dauern, wobei es zweckmäfsig ist, eine gut verschlossene Flasche anzuwenden, so verschwindet auffallender Weise nach Verlauf von einigen Tagen die blaue Farbe des Kupfersulfurets und geht in Schwarz über.

0,471 Grm. von der so gebildeten Substanz gaben 0,7026 schwefelsauren Baryt oder 0,0965 Schwefel, d. i. in 100 Theilen 20,48; die Formel Cu_2S verlangt 20,25.

Die Verbindung ist daher *Halbschwefelkupfer*.

In diesem Stadium ist die Reaction zu Ende und es erscheint die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit wasserhell; Salzsäure scheidet aus derselben keinen Schwefel ab und mit schwefelsaurer Magnesia entsteht kein Niederschlag von Magnesiahydrat. Sie ist also, womit auch ihre übrigen

Eigenschaften übereinstimmen, nichts anderes, als eine Lösung von Einfach-Schwefelammonium.

Der Vorgang zerfällt demnach in zwei Perioden, welche, wenn man von dem Zweifach-Schwefelammonium ausgeht, sich durch die folgenden Gleichungen darstellen lassen :

1. $H_8N_2S_2 + Cu = H_8N_2S + CuS$
2. $CuS + Cu = Cu_2S$.

Gelbes Schwefelammonium wandelt daher metallisches Kupfer in blaues Einfach - Schwefelkupfer um, welches bei einem Ueberschufs an Kupfer und sobald die Entfärbung des Schwefelammoniums eingetreten ist, weiter in Halb-Schwefelkupfer übergeht.

Um zu erfahren, ob das auf diese Weise erhaltene Einfach-Schwefelammonium bei fortdauernder Berührung mit Kupfer und bei Abschlufs von Luft noch eine weitere Veränderung erleidet, wurde eine Probe davon über Kupfer in einer zugeschmolzenen Glasröhre, welche damit bis oben gefüllt war, aufbewahrt. In der ersten Zeit war keine Veränderung eingetreten, später wurde das Kupfer matt und nahm erst nach Monaten eine grauschwarze Färbung an.

Befindet sich die Flüssigkeit über Kupfer in einer Flasche, so nimmt das durch letzteres vollständig entfärbte Schwefelammonium kurze Zeit nach dem Lüften des Stöpsels abermals die gelbe Farbe an; nach einigen Tagen verschwindet dieselbe wieder u. s. f.

Wird dieses Verfahren hinreichend oft wiederholt, so findet man endlich die Flüssigkeit in ätzendes Ammon umgewandelt, welches von einem Gehalte an Kupfer blau gefärbt ist. Es hal sich hierbei der früher an das Ammonium gebundene Schwefel seiner ganzen Menge nach mit dem Kupfer verbunden, ohne Schwefel abzuscheiden, wie diefs bei Schwefelammonium allein, wenn es der Luft ausgesetzt wird, immer geschieht.

Auch die gelben Lösungen von Schwefelkalium und Schwefelnatrium geben an Kupfer den Ueberschufs des Schwefels ab und werden wasserhell.

Es ist damit ein Mittel gegeben, die durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas erhaltenen und in der Regel gelblich gefärbten Lösungen von Ammonium-, Kalium- und Natrium-sulfuret vollkommen farblos zu erhalten. Die Entfärbung geschieht, wie begreiflich, um so schneller, je feiner das Kupfer zertheilt ist, feine Drehspähne und Draht wirken rascher als Blech; mittelst Zink gefälltes oder aus Kupferoxyd durch Wasserstoffgas dargestelltes Kupfer entfärbt auch hochgelbe Lösungen der genannten Sulfurete nach einmaligem Schütteln.

Allerdings liegt ein Uebelstand darin, dafs in gewissen Fällen Spuren von Kupfer in Lösung gehen; indefs dürfte sich diefs vermeiden lassen, denn es ist mir öfters gelungen, auf diesem Wege Lösungen der Einfach-Schwefelalkalien darzustellen, welche frei von jeder fremden Beimengung waren *).

Bemerkenswerth ist, dafs auch unterschwefligsaures Natron, ein doch ziemlich constantes Salz, wenn es sich in Lösung befindet, an regulinisches Kupfer einen Theil seines Schwefels abgiebt. Bei gewöhnlicher Temperatur dauert es wohl lange Zeit, bis überhaupt eine Reaction bemerkbar wird; aber nach wochenlanger Berührung färbt sich das Kupfer schwarz.

In der Kochhitze hingegen und mit feinvertheiltem, durch Fällung mittelst Zink oder durch Reduction mit Wasserstoffgas dargestelltem Kupfer erfolgt die Einwirkung weit rascher.

---

*) Eine solche Lösung wurde in trockenem Wasserstoffgas zur Trocknifs gebracht. Die so erhaltene Masse ist ungefärbt, reagirt alkalisch, zieht an der Luft begierig Feuchtigkeit an, löst sich in Wasser unter bedeutender Wärmeentwickelung und giebt alle Reactionen des gewöhnlichen Einfach-Schwefelkaliums.

Die Analysen und weiteren Untersuchungen dieses Körpers, welche mich noch beschäftigen, werden indefs den Gegenstand einer weiteren Mittheilung bilden.

Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Lösung scheidet bei Zusatz von Essigsäure keinen Schwefel ab und giebt mit Nitroprussidnatrium eine rothe Färbung, wenn man sie in eine Lösung von Zinkvitriol giefst. Setzt man aufserdem noch etwas Ferrocyankaliumlösung hinzu, so entsteht ein purpurrother Niederschlag. Diefs sind Reactionen, welche bekanntlich die Gegenwart von schwefliger Säure aufser allen Zweifel setzen. Der Procefs ist daher folgender :

$$Na_2S_2O_3 + Cu_2 = Cu_2S + Na_2SO_3,$$

wenn man annimmt, dafs Halb-Schwefelkupfer gebildet wird.

1,7215 Grm. des so erhaltenen röthlichschwarzen Pulvers gaben 0,657 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,0901 Schwefel.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dafs 20,73 pC. von dem zum Versuche verwendeten Kupfer in Schwefelkupfer (Sulfür) umgewandelt worden sind.

Die Einwirkung fand in der Kochhitze durch 24 Stunden und bei einem Ueberschufs von unterschwefligsaurem Natron statt.

2. *Silber.* Das Verhalten dieses Metalles gegen alkalische Sulfurete ist bekanntlich seit langer Zeit im praktischen Leben angewendet. Man ertheilt nämlich manchen Silberwaaren eine verschieden dunkele Färbung durch Erwärmen derselben mit einer Lösung von Schwefelleber. Hierbei bildet sich Silbersulfuret.

Chemisch reines Silber färbt sich in gelbem Schwefelammonium bei gewöhnlicher Temperatur bleigrau. Diese Färbung haftet ebenfalls so fest, dafs sie durch heftiges Reiben mit Tuch einen matten Glanz annimmt und nicht entfernt werden kann.

Bei längerem Liegen in genannter Flüssigkeit wird diese Schicht allmälig dicker und bildet nach etwa sechs Wochen eine Kruste von krystallinischer Beschaffenheit, welche beim Biegen leicht abspringt.

0,3395 Grm. dieses Ueberzuges gaben 0,39 Chlorsilber, entsprechend 0,2935 oder 86,45 pC. Silber; die Formel Ag_2S verlangt 87,09.

Es findet sich daher in den Incrustationen antiker Silbergeräthe, welche in der Erde vergraben und dem Einflusse schwefelhaltiger Gase und löslicher Schwefelmetalle ausgesetzt waren, zuweilen Schwefelsilber *).

Beim Kochen mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron färbt sich das Silber schwarz von gebildetem Schwefelsilber.

1,0775 Grm. von dem so behandelten pulverförmigen Silber erlitten beim Erhitzen in einem Strome von trockenem Wasserstoffgas unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff einen Gewichtsverlust von 0,0275 Grm.

Es haben sich daher 17,22 pC. des zum Versuche verwendeten Silbers in Schwefelsilber umgewandelt.

3. *Zinn* verbindet sich unter den in Rede stehenden Verhältnissen auch mit Schwefel, ohne jedoch eine Incrustation zu bilden, was in der Löslichkeit der Schwefelverbindungen desselben in den Sulfureten der Alkalien und des Ammons begründet ist.

9,2 Grm. Bancazinn in Stangenform in etwa 50 CC. Mehrfach-Schwefelammonium wurde hingestellt und durch 8 Tage sich selbst überlassen, hierauf die darüber stehende noch gelb gefärbte Flüssigkeit abgegossen und das darin gelöste Schwefelzinn als Zinnsäure bestimmt. Es wurden 0,801 Grm. Zinnsäure oder 0,63 Zinn erhalten.

Demnach hatte sich in diesem Falle die nicht unbedeutende Menge von 6,84 pC. Zinn gelöst.

4. *Nickel* verhält sich gegen dieses Reagens dem Zinn ähnlich. Gewöhnliches Würfelnickel gab gelbem Schwefelammonium eine dunkle Färbung, welche durch Braun in ein tiefes

---

*) Church, Polytechn. Centralbl. 1871, Nr. 14.

Schwarz überging. Dieses Verhalten kann als Merkmal dienen, um Nickel von Kobalt zu unterscheiden.

5. *Eisen.* Ein Eisendraht von der Dicke eines Millimeters überzog sich in Mehrfach-Schwefelammonium nur allmälig mit einem äufserst dünnen und leicht abreibbaren sammtschwarzen Anfluge.

Die genannten Metalle verhalten sich daher gegen Mehrfach-Schwefelammonium und unter den hier beschriebenen Umständen eben so, wie gegen die Supersulfurete der Alkalien in der Glühhitze *). Ein Unterschied liegt nur in der Zeit, welche hierzu erforderlich ist.

---

*) Berzelius, Gmelin's Handbuch der Chemie, 4. Auflage, 2, 34.

Ueber Sulfosäuren des Mesitylens;

von *Heinr. Rose.*

(Eingelaufen den 26. Juni 1872.)

Die nachstehende kleine Arbeit wurde von mir auf Veranlassung des Herrn Prof. Hübner in Göttingen unternommen und im Jahre 1870 im chemischen Laboratorium des Athenaeum illustre zu Amsterdam ausgeführt.

Im Mesitylen wird, gestützt auf manche Thatsache, eine symmetrische Stellung der drei Methylatomcomplexe angenommen; es erschien mir von Interesse, an diesem Kohlenwasserstoffe die gewöhnlichen Wege der Gewinnung isomerer substituirter Sulfosäuren zu erproben, indem die obige Annahme den herrschenden Ansichten gemäfs jede Möglichkeit einer derartigen Isomerie ausschliefst. Die für diese Untersuchung nöthige Darstellung gröfserer Mengen von Mesitylensulfosäure gab Veranlassung, die bisherigen Angaben über diese Säure in einigen Punkten zu ergänzen.

Mesitylensulfosäure, $C^6(CH^3)^3H^2SO^3H + 2H^2O$.

Zuerst erhielt Hofmann *) das Bleisalz dieser Säure, welches er als in weifsen Nadeln krystallisirend beschrieb und seine Zusammensetzung durch Analyse feststellte; Fittig **) erwähnte gelegentlich das Baryumsalz; Holtmeier (Dissertation, Göttingen 1867) bereitete vermittelst des Natriumsalzes das schön krystallisirende Chlorid. Jacobsen ***) stellte die freie Säure dar und analysirte sie wie auch eine gröfsere

---

*) Diese Annalen **71**, 121.

**) Zeitschrift für Chemie 1865, 546.

***) Diese Annalen **146**, 95.

Reihe von Salzen. Er bemerkt, dafs er ein in Nadeln krystallisirendes Bleisalz, wie es Hofmann beschrieb, nicht erhalten konnte; den Schmelzpunkt der Säure bestimmte er nicht. Es ist nicht nöthig, wie auch Jacobsen bemerkt, dafs man reines Mesitylen zur Darstellung der Mesitylensulfosäure verwendet. Indem Jacobsen namentlich die höher siedenden Antheile des rohen Mesitylens in erwärmter Nordhäuser Schwefelsäure löste, erhielt er neben der Mesitylensulfosäure noch eine andere Säure in geringen Mengen, zu gering für eine ausreichende Untersuchung. Die einzige ihm mögliche Analyse ihres Barytsalzes liefs ihn vermuthen, dafs er die Sulfosäure eines damals noch unbekannten Tetramethylbenzols unter Händen habe. Beim Auflösen rohen Mesitylens oder höher siedender Antheile in Nordhäuser Schwefelsäure und gleichzeitiger Kühlung erhielt ich nur Mesitylensulfosäure, bei gelinder Erwärmung unter gleichen Verhältnissen jedoch ebenfalls eine Säure, deren Baryumsalz weit weniger löslich war als das der Mesitylensulfosäure, ohne dafs es mir gelang, auch bei Anwendung von etwa 200 Grm. rohem Mesitylen genügende Mengen zu einer Analyse zu gewinnen.

Die *Mesitylensulfosäure*, aus dem Bleisalze durch Schwefelwasserstoff ausgeschieden, erlaubt fast völliges Eindampfen ihrer wässerigen Lösung auf dem Wasserbade; doch ist es rathsam, die letzten Mengen des Wassers über Schwefelsäure zu entfernen, da bei längerem Verweilen der Säure in einer Temperatur von nahe 100° geringe Zersetzung sich nicht vermeiden läfst. Sie ist in Wasser ungemein leicht löslich, so dafs sie, wiewohl nicht eigentlich hygroscopisch, an mit Wasserdämpfen gesättigter Luft bald zerfliefst. Auch in Alkohol ist sie sehr leicht löslich, in Aether etwas weniger. Wasserklare, schön ausgebildete und isolirte Krystalle der Säure erhält man leicht, wenn man die an feuchter Luft zerflossene Säure einige Zeit an einem kühlen trockenen Orte

bewahrt. Die Krystalle gehören dem rhombischen System an. Sie werden gebildet von Prisma, Pyramide und brachydiagonaler Endfläche, welche letztere in dem Mafse vorherrscht, dafs die Krystalle den Habitus sechsseitiger Tafeln besitzen. Häufig treten die Prismaflächen verkürzt auf bis fast zum Verschwinden und die Krystalle erlangen dann den Habitus rhombusartiger Tafeln. Die Säure verliert ihr Krystallwasser über Schwefelsäure, indem sie dabei undurchsichtig weifs wird. Ihr Schmelzpunkt wurde zu 77° bestimmt. Ueber 120° erhitzt zersetzt sie sich unter Verkohlung und Abscheidung von Schwefelsäure und Mesitylen. Ihre Salze verlieren das Krystallwasser leicht, meistens schon durch Verwitterung.

Das *Baryumsalz*, $[C^6(CH^3)^3H^2SO^3]^2Ba + 9H^2O$, ist leicht in Krystallen von vorzüglicher Ausbildung zu erhalten bei freiwilligem Verdunsten der wässerigen Lösung. Die wasserhellen Krystalle besitzen dieselben Flächen und denselben Habitus wie diejenigen der Säure. Die im brachydiagonalen Hauptschnitt liegenden Prismakanten messen über 120°. Die brachydiagonalen Endflächen stumpfen die im makrodiagonalen Hauptschnitt liegenden Prismakanten so sehr ab, dafs dadurch der tafelartige Habitus bewirkt wird. Den Winkel, unter welchem die im brachydiagonalen Hauptschnitte liegenden Endkanten der Pyramide in den Endecken zusammenstofsen, fand ich zu 105,5°. Oft erscheinen die Prismenflächen so verkürzt, dafs sie kaum mehr aufzufinden, sind und stellt sich dann also bei dem steten dominirenden Auftreten der Endflächen der Habitus rhombusförmiger, statt sechseckiger Tafeln ein.

Das *Bleisalz*, $[C^6(CH^3)^3H^2SO^3]^2Pb + 9H^2O$, krystallisirt aus nur schwach für die Kälte übersättigten Lösungen den Angaben Hofmann's entsprechend in schönen klaren Nadeln, aus concentrirteren in dünnblätterigen Krystallmassen von starkem Perlmutterglanz, stets mit gleichem Wasser-

gehalte. Die Krystalle schliefsen sich durchaus an die Form des Barytsalzes an, nur treffen sich hier die im brachydiagonalen Hauptschnitt liegenden Kanten der Pyramide an den Endecken unter einem Winkel von 120°. Ich glaubte die weitgehende Uebereinstimmung der Formen der Mesitylensulfosäure, ihres Bleisalzes und Baryumsalzes nicht unerwähnt lassen zu sollen, namentlich da auch das Kaliumsalz und ein von mir analysirtes, in grofsen Krystallen erhaltenes Magnesiumsalz Krystallformen aufweisen, die den beschriebenen sehr nahe stehen, ferner auch die Salze der Brommesitylensulfosäure und der Nitromesitylensulfosäure.

Mesitylensulfosaures Magnesium, $[C^6(CH^3)^3H^2SO^3]^2Mg + 6H^2O$, erhalten durch Neutralisation der wässerigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Magnesium in harten, klaren, an der Luft verwitternden Krystallen.

0,3157 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 150° 0,0637 = 20,17 pC. H^2O.

0,2402 Grm. des entwässerten (150°) Salzes gaben 0,1258 $P^2O^7Mg^2$ = 5,66 pC. Mg.

	Berechnet		Gefunden
$[C^6(CH^3)^3H^2SO^3]^2Mg$	422	79,63	—
$6H^2O$	108	20,37	20,17
	530	100,00.	
$[C^6(CH^3)^3H^2SO^3]^2$	398	94,32	—
Mg	24	5,68	5,66
	422	100,00.	

Brommesitylensulfosäure aus Mesitylensulfosäure.

Brom wirkt auf die Mesitylensulfosäure auch bei sorgfältiger Abkühlung augenblicklich und mit grofser Heftigkeit ein, so jedoch, dafs dabei ziemlich ausschliefslich die Bromsubstitutionsproducte des Mesitylens entstehen, jedenfalls höchstens Spuren einer Brommesitylensulfosäure.

Auch auf die stark verdünnte und abgekühlte wässerige Lösung der Mesitylensulfosäure wirkte Brom gröfstentheils in gleicher Weise, so dafs auch hierbei nur eine sehr geringe Ausbeute an Brommesitylensulfosäure zu erzielen ist. Nicht erheblich verbessert wurde das Resultat durch Zusammenbringen von verdünnter Lösung der Sulfosäure mit Bromwasser. Auch in diesen Fällen verläuft die Reaction so wenig günstig, dafs beispielsweise von etwa 50 Grm. Mesitylensulfosäure ausgehend bei Anwendung verdünnter Lösungen nicht viel über ein Gramm des Barytsalzes der substituirten Säure gewonnen wurde. Es zeigte sich dabei unnöthig, das Brom in dem durch die Atomgewichte bedingten Verhältnisse der wässerigen Lösung der Säure zuzufügen; bei keiner Darstellung wurde eine Säure neben der Monobrommesitylensulfosäure beobachtet, auch beeinflufste ein Ueberschufs von Brom durchaus nicht etwa den Verlauf der Reaction ungünstig. Es wurde so eine wässerige Flüssigkeit erhalten, milchig getrübt durch feinzertheiltes Monobrommesitylen, durchsetzt von Flocken höher gebromten Mesitylens, in welcher neben überschüssigem freiem Brom Schwefelsäure, Monobrommesitylensulfosäure und eine Menge Bromwasserstoffsäure sich befanden. Der gröfste Theil der Bromsubstitutionsproducte des Mesitylens konnte durch Filtration entfernt werden. Das Filtrat wurde, da es sich unnöthig zeigte, die bleibende milchige Trübung zu berücksichtigen, ferner die anwesende freie Schwefelsäure eine beträchtliche Entfernung der Bromwasserstoffsäure durch Eindampfen auf dem Wasserbade nicht rathsam erscheinen liefs, durch längeres Digeriren mit kohlensaurem Blei neutralisirt. Aus dem Filtrat vom schwefelsauren und überschüssigen kohlensauren Blei krystallisirte bei entsprechender Concentration auf dem Wasserbade der gröfste Theil des Bromblei's beim Erkalten aus, wurde durch Filtration entfernt und in die Flüssigkeit Schwefelwasserstoff geführt. Die vom

Schwefelblei befreite Flüssigkeit wurde zum Verjagen des Schwefelwasserstoffs und möglichst auch des Bromwasserstoffs stark eingedampft, mit kohlensaurem Baryum digerirt bis zur Neutralisation, das Filtrat vom überschüssigen Baryumcarbonat zur Trockne gebracht und nun mit siedendem Alkohol noch anwesendes Brombaryum entfernt, bis sich nach dem Umkrystallisiren die Reinheit des Baryumsalzes der erzielten Brommesitylensulfosäure unter dem Mikroscop constatiren liefs. Das Baryumsalz ist vermöge der grofsen Differenz seiner Löslichkeit in heifsem und kaltem Wasser besonders geeignet zur Reinigung durch Umkrystallisiren. Die *freie Säure* wurde dargestellt durch Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff. Die Säure ist in Wasser, Alkohol und Aether ungemein löslich und krystallisirt aus Aether in sehr feinen seideglänzenden Nadeln. Sie ist in hohem Grade hygroscopisch, an die Luft gebracht zerfliefst sie alsbald, so dafs es trotz vielfacher Bemühungen nicht gelang, ihren Schmelzpunkt zu bestimmen. Ihre Salze krystallisiren gut und verlieren das Krystallwasser meistens nicht durch Verwitterung.

Das *Baryumsalz,* $[C^6(CH^3)^3HBrSO^3]^2Ba + H^2O$, krystallisirt beim Erkalten seiner heifs gesättigten wässerigen Lösung in concentrischen Gruppen breiter Nadeln. In kaltem Wasser ist es schwer, in heifsem Alkohol sehr wenig löslich, in Aether so gut wie unlöslich. Isolirte, wohlausgebildete Krystalle zeigen die Form des mesitylensulfosauren Baryums, doch ist der Winkel, unter welchem die Pyramidenkanten im brachydiagonalen Hauptschnitt sich an den Endecken treffen, nicht 105,5°, sondern etwa 120°. Die wasserklaren Krystalle verwittern nicht über Schwefelsäure. Die Bestimmung des Krystallwassers bietet Schwierigkeit, weil dasselbe erst über 160° entweicht und nicht viel höher erhitzt das Salz sich zu zersetzen beginnt.

0,3115 Grm. des vollkommen lufttrockenen Salzes verloren bei 160° im Luftbade erhitzt 0,0072 = 2,31 pC. H^2O.

0,3692 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 160° im Luftbade 0,0084 = 2,27 pC. H^2O.

0,3252 Grm. des bei 160° getrockneten Salzes gaben 0,1092 Baryumsulfat = 19,75 pC. Ba.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
$[C^6(CH^3)^3HBrSO^3]^2Ba$	693	97,47	—	—
H^2O	18	2,53	2,31	2,27
	711	100,00		
$[C^6(CH^3)^3HBrSO^3]^2$	556	80,23	—	
Ba	137	19,77	19,75	
	693	100,00.		

Das *Bleisalz*, $[C^6(CH^3)^3HBrSO^3]^2Pb + 1^1/_2 H^2O$, dargestellt aus dem Baryumsalz durch Zersetzen desselben mit Schwefelsäure und Neutralisation des Filtrats mit kohlensaurem Blei, krystallisirt aus heifser wässeriger Lösung in Gruppen glänzender Blättchen. Unter dem Mikroscop beobachtet man eine Krystallform, welche von der des Baryumsalzes nur in geringen Winkelunterschieden abweicht; es konnten jedoch niemals andere wie ungleichmäfsig ausgebildete, verzerrte Formen erhalten werden. In Alkohol ist das Bleisalz ziemlich leicht löslich, in Aether unlöslich. Erhitzt zersetzt es sich erst über 200°.

0,2720 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 150° im Luftbade 0,0104 = 3,82 pC. H^2O.

0,3307 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 170° im Luftbade bis zu constantem Gewicht erhitzt 0,0124 = 3,74 pC. H^2O.

0,2512 Grm. des bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,0990 Bleisulfat, getrocknet bei 100° bis zu constantem Gewicht = 26,88 pC. Pb.

0,3146 Grm. des bei 170° entwässerten Salzes gaben 0,1238 Bleisulfat, getrocknet bei 100° bis zu constantem Gewicht = 26,84 pC. Pb.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
$[C^6(CH^3)^3HBrSO^3]^2Pb$	762	96,20	—	—
$1^1/_2 H^2O$	27	3,80	3,82	3,74
	789	100,00		
$[C^6(CH^3)^3HBrSO^3]^2$	556	72,97	—	—
Pb	206	27,03	26,88	26,84
	762	100,00.		

Das *Kaliumsalz*, $C^6(CH^3)^3HBrSO^3K + H^2O$, wurde dargestellt durch Zerlegen des Baryum- oder Bleisalzes mit Schwefelsäure, Neutralisiren des Filtrats mit Kaliumcarbonat, Eindampfen zur Trockne auf dem Wasserbade und Ausziehen des Rückstands mit absolutem Alkohol. Es ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht, in Aether schwer löslich. Aus heifser wässeriger Lösung krystallisirt es in glänzenden Blättchen, welche sich bei mikroscopischer Untersuchung als stets isolirte, unter sich sehr gleichmäfsige rhombusförmige Täfelchen erweisen. Es ist, jedoch mit dem Bleisalze ziemlich gleich an Winkelverhältnissen, die rhombusartige Form des mesitylensulfosauren Baryums, nur selten beobachtet man aber die Uebergangsformen mit kurzen Prismenflächen.

Getrocknet ist es von blendender Weifse und wegen der charakteristischen Regelmäfsigkeit jener durchweg gleichgebildeten Krystalle von Rhombusform leicht in ihm mit Hülfe des Mikroscops die geringste Verunreinigung zu entdecken. Es zersetzt sich erst über 250° erhitzt.

0,3454 Grm. des Salzes verloren bei 145° bis zu constantem Gewicht getrocknet 0,0184 = 5,32 pC. H^2O.

0,2982 Grm. des bei 145° entwässerten Salzes gaben eingeäschert 0,0816 Kaliumsulfat = 12,28 pC. Kalium.

	Berechnet		Gefunden
$C^6(CH^3)^3HBrSO^3K$	317,1	94,63	—
H^2O	18,0	5,37	5,32
	335,1	100,00.	

	Berechnet		Gefunden
$C^6(CH^3)^3HBrSO^3$	278,0	87,67	—
K	39,1	12,33	12,28
	317,1	100,00.	

Von diesem Salze wurde eine Brombestimmung ausgeführt:

0,2232 Grm. des bei 145° getrockneten Salzes gaben 0,1330 Bromsilber = 25,35 pC. Br.

	Berechnet		Gefunden
$C^6(CH^3)^3H....SO^3K$	237,1	74,77	—
Br	80,0	25,23	25,35
	317,1	100,00.	

Natriumsalz, $C^6(CH^3)^3HBrSO^3Na$. — Bereitet wie das Kaliumsalz, welchem es in seinen Löslichkeitsverhältnissen ziemlich gleich ist, krystallisirt dieses Salz beim freiwilligen Verdunsten seiner wässerigen Lösung in schönen harten Krystallen, welche in Habitus und Winkel mit der Form des mesitylensulfosauren Baryums ganz übereinzustimmen scheinen. Beim Erkalten heifs gesättigter Lösung krystallisirte es stets in gefiederten Aggregaten dünner Blättchen, welche unter dem Mikroscop als sechsseitige Täfelchen mit den Winkelverhältnissen des erwähnten Baryumsalzes erschienen und eine stets gleichartige charakteristische Verwachsung der einzelnen wohlausgebildeten Krystallindividuen zeigten.

0,2204 Grm. des trockenen Salzes gaben 0,0515 Natriumsulfat = 7,52 pC. Na.

	Berechnet		Gefunden
$C^6(CH^3)^3HBrSO^3$	278	92,36	—
Na	23	7,64	7,52
	301	100,00.	

Das sehr charakteristische *Kupfersalz*, $[C^6(CH^3)^3HBrSO^3]^2Cu + 4H^2O$, wurde dargestellt durch Kochen der wässerigen Lösung des Kaliumsalzes mit essigsaurem Kupfer bei nicht zu schwachem Ansäuern der Flüssigkeit mit Essigsäure. Nach

dem Erkalten krystallisirt es aus der geeignet eingeengten Flüssigkeit in prächtigen Büscheln feiner seideglänzender Nadeln von Centimeterlänge, welche, in heifsem Wasser und Alkohol leicht löslich, durch wiederholtes Umkrystallisiren unschwer fast rein weifs zu erhalten sind. So verschieden makroscopisch die Form dieses Salzes von der anderer Salze der Brommesitylensulfosäure erscheint, bietet es doch unter dem Mikroscop wieder die bei Besprechung des mesitylensulfosauren Baryums beschriebenen Krystalle des rhombischen Systems, lange Prismen, meistens sehr zerspalten und zerklüftet. Der Winkel der Pyramidenkanten im brachydiagonalen Hauptschnitt an den Endecken ist ziemlich genau 120°. Ueber 100° erhitzt nimmt das Salz eine scharf grasgrüne Farbe an; bei 160 bis 170° zersetzt es sich.

0,1932 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 130 bis 140° 0,0196 = 10,14 pC. H^2O.

0,3401 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 145° bis zu constantem Gewicht erhitzt 0,0358 = 10,38 pC. H^2O.

0,3237 Grm. des entwässerten (145°) Salzes gaben 0,0412 Kupferoxyd = 10,16 pC. Cu.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
$[C^6(CH^3)^3HBrSO^3]^2Cu$	619,5	89,59	—	—
$4\,H^2O$	72,0	10,41	10,14	10,38
	691,5	100,00		
$[C^6(CH^3)^3HBrSO^3]^2$	556,0	89,75	—	
Cu	63,5	10,25	10,16	
	619,5	100,00.		

Das *Calciumsalz*, erhalten durch Neutralisation der freien Säure mit reinem Calciumcarbonat, ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in wasserhellen Krystallblättchen.

Brommesitylensulfosäure aus Monobrommesitylen.

Zu reinem Monobrommesitylen, dargestellt nach den Angaben von Fittig und Storer *), wurde unter Umschütteln allmälig etwa das doppelte Volum Nordhäuser Schwefelsäure gesetzt. Der substituirte Kohlenwasserstoff löste sich ziemlich bald unter schwacher Bräunung, und es zeigte sich dabei für die Ausbeute günstig, der eintretenden Erwärmung nicht allzu ängstlich entgegenzutreten. Beim Erkalten sieht man in der dickflüssigen Masse statt öliger Tröpfchen kleine Krystalle vertheilt. Nach längerem Stehen wurde die Flüssigkeit in viel Wasser gegossen und von den nicht unbeträchtlichen Mengen in Wasser unlöslicher Nebenproducte der Reaction durch Filtration befreit. Die überschüssige Schwefelsäure wurde durch Digeriren mit kohlensaurem Baryum und Filtriren entfernt und das Baryumsalz der erhaltenen Säure durch Umkrystallisiren gereinigt. Obwohl auch in diesem Falle die Ausbeute keine sehr günstige genannt werden kann, so stellt sie sich doch bei weitem besser als beim Einführen des Broms in die Mesitylensulfosäure. Von der aus dem Blei- oder Kupfersalze erhaltenen *freien Säure* gilt alles, was von den Eigenschaften der auf dem erst beschriebenen Wege dargestellten angegeben wurde.

Die Salze der Brommesitylensulfosäure aus Monobrommesitylen zeigten, sobald sie durch wiederholtes Umkrystallisiren völlig rein erhalten waren, in allen Einzelnheiten die genaueste Uebereinstimmung mit den Eigenschaften der oben beschriebenen Salze. Eine Reihe von Analysen gab die folgenden Resultate.

Baryumsalz :

0,3018 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren im Luftbade bei 160° erhitzt 0,0066 = 2,18 pC. H^2O.

---

*) Zeitschrift für Chemie 1867, 102.

0,2781 Grm. des bei 160° entwässerten Salzes gaben 0,0932 Baryumsulfat = 19,75 pC. Ba.

	Berechnet		Gefunden
$[C^6(CH^3)^3HBrSO^3]^2Ba$	693	97,47	—
H^2O	18	2,53	2,18
	711	100,00	
$[C^6(CH^3)^3HBrSO^3]^2$	556	80,23	—
Ba	137	19,77	19,75
	693	100,00.	

Bleisalz :

0,4203 Grm. des vollkommen lufttrockenen Salzes verloren bei 150° im Luftbade erhitzt bis zu constant bleibendem Gewicht 0,0150 = 3,57 pC. H^2O.

Ueber Schwefelsäure verliert das Salz nicht an Gewicht.

0,3815 Grm. des bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,1525 Bleisulfat, getrocknet bei 100° bis zu constantem Gewicht = 27,26 pC. Pb.

	Berechnet		Gefunden
$[C^6(CH^3)^3HBrSO^3]^2Pb$	762	96,20	—
$1^1/_2 H^2O$	27	3,80	3,57
	789	100,00	
$[C^6(CH^3)^3HBrSO^3]^2$	556	72,97	—
Pb	206	27,03	27,26
	762	100,00.	

Kaliumsalz :

0,3101 Grm. des vollkommen lufttrockenen Salzes verloren, bei 140 bis 150° bis zu constantem Gewicht erhitzt, 0,0168 = 5,41 pC. H^2O.

0,3017 Grm. des entwässerten (150°) Salzes gaben 0,0821 Kaliumsulfat = 12,21 pC. K.

	Berechnet		Gefunden
$C^6(CH^3)^3HBrSO^3K$	317,1	94,63	—
H^2O	18,0	5,37	5,41
	335,1	100,00	
$C^6(CH^3)^3HBrSO^3$	278,0	87,67	—
K	39,1	12,33	12,21
	317,1	100,00.	

Brombestimmung :

0,4122 Grm. des entwässerten (150°) Salzes gaben 0,2420 Bromsilber = 24,98 pC. Br.

	Berechnet		Gefunden
$C^6(CH^3)^3H....SO^3K$	237,1	74,77	—
Br	80,0	25,23	24,98
	317,1	100,00.	

Kupfersalz :

0,4313 Grm. des vollkommen lufttrockenen Salzes verloren bei 150° erhitzt 0,0444 H^2O = 10,29 pC.

0,4003 Grm. des wasserfreien (150°) Salzes gaben 0,0513 Kupferoxyd = 10,28 pC. Cu.

	Berechnet		Gefunden
$[C^6(CH^3)^3BrSO^3]^2Cu$	619,5	89,59	—
$4H^2O$	72,0	10,41	10,29
	691,5	100,00	
$[C^6(CH^3)^3HBrSO^3]^2$	556,0	89,75	—
Cu	63,5	10,25	10,23
	619,5	100,00.	

Diese Untersuchungen lassen demnach keinen Zweifel bestehen, dafs die auf den beiden verschiedenen Wegen erhaltenen Brommesitylensulfosäuren identisch sind. Habe ich die krystallographischen Eigenthümlichkeiten etwas eingehend herangezogen, so geschah es theils, weil sie mir in angenehmer Weise die Ergebnisse der chemischen Untersuchung bestätigten, theils, weil mir die eigenthümliche Gleichartigkeit der Formen so verschiedener Salze bemerkenswerth erschien.

Nitromesitylensulfosäure aus Mesitylensulfosäure.

Wird Mesitylensulfosäure ohne Anwendung besonderer Fürsorge in rauchende Salpetersäure eingetragen, so findet eine so heftige Einwirkung statt, dafs unter Erwärmung, Aufbrausen und lebhafter Entwickelung von Stickoxyd die Reaction nicht zu erwünschter Ausbeute führt. Das folgende

Verfahren erwies sich bei wiederholten Darstellungen als zweckmäfsig. Ein Reagirrohr mit rauchender Salpetersäure halb gefüllt wurde mit einer Kältemischung umgeben und in dasselbe die Mesitylensulfosäure in kleinen Portionen eingetragen, dabei darauf geachtet, nicht neue Portionen einzutragen, als bis die eintretende Bräunung der Flüssigkeit zu verschwinden anfing. Auch wurde absichtlich die obere Schicht des Reagirrohrinhalts, welche bald unverhältnifsmäfsig viel Mesitylensulfosäure enthielt, erst sehr allmälig durch Umrühren mit einem Glasstabe zur Mischung mit aller im Rohre enthaltenen Salpetersäure gebracht. Sobald die Flüssigkeit nach gleichmäfsiger Vermengung die braune Färbung ziemlich verloren hatte, wurde sie, da es sich zeigte, dafs ein längeres Stehen nicht nothwendig war, in viel Wasser gegossen. Aufser wenigen Oeltröpfchen (wohl Nitromesitylen) schied sich hierbei eine beträchtliche Menge weifser Flocken aus, welche, nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen Nadeln erhalten, Eigenschaften und Schmelzpunkt (85°) des Dinitromesitylens zeigten. Von diesen Flocken und dem Oel durch Filtration befreit wurde nun die Flüssigkeit sehr oft mit stets neu zugesetztem Wasser auf dem Wasserbade eingeengt, und erst nachdem die Salpetersäure zum grofsen Theile mit den Wasserdämpfen fortgegangen, wurde dieses Eindampfen so weit gebracht, dafs am Rande der Flüssigkeit Krystalle sich anzusetzen begannen. Verwendet man nicht Sorgfalt darauf, die Salpetersäure gröfstentheils bei ziemlicher Verdünnung zu entfernen, so tritt leicht eine Wirkung der heifsen Säure auf die gebildete Nitromesitylensulfosäure ein, so dafs diese zum gröfsten Theile in Schwefelsäure, Dinitromesitylen und Nitromesitylen zersetzt wird. Bei wiederholten Darstellungen gelang es, die Salpetersäure so weit mit Wasserdämpfen zu entfernen, dafs man ohne Verlust eindampfen durfte bis zur Bildung eines Kry-

stallhäutchens, worauf dann beim Erkalten eine feuchte Krystallmasse erhalten wurde. Durch Abtropfenlassen, Auspressen und Umkrystallisiren resultirt dann die reine Säure stets in der Form langer, prismatischer, durchsichtiger Nadeln. Die freie Säure diente zur Darstellung der Salze.

Die *Nitromesitylensulfosäure*, $C^6(CH^3)^3HNO^2SO^3H + 1^1/_2H^2O$, krystallisirt aus wässeriger Lösung sehr schön in spröden, wasserhellen, zweiseitig zugespitzten Prismen. Sie löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa dem gleichen Gewicht Wasser und ebenfalls sehr leicht in Alkohol und Aether. An trockener Luft verliert sie ihr Krystallwasser nicht, wohl aber über Schwefelsäure, indem sie dabei undurchsichtig weifs wird. Bei längerem Verweilen im Sonnenlicht färbt sie sich gelblich. Ihr Schmelzpunkt wurde zu 131° bestimmt.

0,3456 Grm. der lufttrockenen Säure verloren über Schwefelsäure bis zu constantem Gewicht getrocknet 0,9345 H^2O = 9,98 pC.

0,3418 Grm. der lufttrockenen Säure verloren bei 105° längere Zeit getrocknet 0,0336 H^2O = 9,83 pC.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
$C^6(CH^3)^3HNO^2SO^3H$	245	90,07	—	—
$1^1/_2H^2O$	27	9,93	9,98	9,83
	272	100,00.		

Stickstoffbestimmung :

0,3501 Grm. der durch langes Verweilen über Schwefelsäure vollkommen entwässerten Säure gaben 16,5 CC. Stickstoff bei 16° und 771,5 MM. = 15,545 CC. Stickstoff normal = 0,019527 N = 5,57 pC.

	Berechnet		Gefunden
$C^6(CH^3)^3H.....O^2SO^3H$	231	94,29	—
N	14	5,71	5,57
	245	100,00.	

Das *Baryumsalz*, $[C^6(CH^3)^3HNO^2SO^3]^2Ba$, wurde dargestellt durch Neutralisation mit kohlensaurem Baryum. Es ist in kaltem Wasser nicht leicht löslich, viel löslicher in heifsem.

Aus heifser wässeriger Lösung krystallisirte es stets in sternförmigen Gruppen, deren schwach gelbliche Färbung auch durch Behandlung mit Thierkohle nicht zu entfernen war. In Alkohol ist es schwer löslich, in Aether fast unlöslich. Es verbrennt mit Aufflimmern.

0,2880 Grm. des trockenen (150°) Salzes gaben 0,1052 Baryumsulfat = 21,68 pC. Ba.

	Berechnet		Gefunden
$[C^6(CH^3)^3HNO^2SO^3]^2$	488	78,08	—
Ba	137	21,92	21,68
	625	100,00.	

Kaliumsalz, $C^6(CH^3)^3HNO^2SO^3K + H^2O$. — Die wässerige Lösung der Säure wurde mit kohlensaurem Kalium neutralisirt, die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung ebenfalls zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt. Man erhält das Salz in Büscheln langer Nadeln, zuweilen auch in breiteren blätterigen Krystallen. Von schwach gelblicher Färbung kann es durch wiederholtes Umkrystallisiren fast ganz befreit werden. Es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und verbrennt unter Verpuffung.

0,2870 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 150° erhitzt 0,0167 = 5,81 pC. H^2O.

0,2505 Grm. des entwässerten (145°) Salzes gaben 0,0760 Kaliumsulfat = 13,61 pC. K.

	Berechnet		Gefunden
$C^6(CH^3)^3HNO^2SO^3K$	283,1	94,03	—
H^2O	18,0	5,97	5,81
	301,1	100,00	
$C^6(CH^3)^3HNO^2SO^3$	244,0	86,19	—
K	39,1	13,81	13,61
	283,1	100,00.	

Das *Kupfersalz*, $[C^6(CH^3)^3HNO^2SO^3]^2Cu + 3H^2O$, wurde erhalten durch Aufkochen des Kaliumsalzes mit salpetersaurem Kupfer in wässeriger Lösung bei schwachem Ansäuern mit Salpetersäure. Vermittelst essigsauren Kupfers gelang die Darstellung aus dem Kaliumsalze nicht. Es krystallisirt in breiten perlmutterglänzenden Schuppen von schwach grünlicher Färbung. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich; über 100° erhitzt geht seine Farbe in ein intensiveres Grün über.

0,2716 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 145° im Luftbade erhitzt 0,0244 = 8,98 pC. H^2O.

0,2377 Grm. des entwässerten (145°) Salzes gaben 0,0342 Kupferoxyd = 11,49 pC. Cu.

	Berechnet		Gefunden
$[C^6(CH^3)^3HNO^2SO^3]^2Cu$	551,5	91,09	—
$3H^2O$	54,0	8,91	8,98
	605,5	100,00	
$[C^6(CH^3)^3HNO^2SO^3]^2$	488,0	88,49	—
Cu	63,5	11,51	11,49
	551,5	100,00.	

Das *Bleisalz*, $[C^6(CH^3)^3HNO^2SO^3)^2Pb + H^2O$, erhalten durch Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Blei, krystallisirt aus wässeriger Lösung in weifsen, glänzenden, strahligen Krystallgruppen. Es ist in Wasser sehr leicht löslich.

0,3002 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 140° 0,0074 H^2O = 2,49 pC.

0,2855 Grm. des entwässerten (140°) Salzes gaben 0,1232 Bleisulfat bei 100° getrocknet bis zu constantem Gewicht = 29,43 pC. Pb.

	Berechnet		Gefunden
$[C^6(CH^3)^3HNO^2SO^3]^2Pb$	694	97,48	—
H^2O	18	2,52	2,49
	712	100,00	
$[C^6(CH^3)^3HNO^2SO^3]^2$	488	70,32	—
Pb	206	29,68	29,48
	694	100,00.	

Das in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche *Ammoniumsalz* krystallisirt in kleinen körnigen Warzen.

Amidomesitylensulfosäure.

Nitromesitylensulfosäure wurde in starker Ammoniakflüssigkeit gelöst, diese Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt und auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Entfernung des Schwefelammoniums oder bis fast zur Trockne eingedampft; der Rückstand mit Wasser behandelt, befreit vom ausgeschiedenen Schwefel durch Filtration, das Filtrat kochend mit Salzsäure versetzt und von etwa noch ausgeschiedenem Schwefel kochend abfiltrirt. Beim Erkalten schieden sich schwach röthlich gefärbte Krystallnadeln der Amidomesitylensulfosäure aus, welche durch Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren so rein erhalten wurden, dafs sie fast weifs, seideglänzend erschienen. Beim Aufbewahren im Licht nehmen dieselben jedoch wieder eine schwach röthliche Färbung an. Von blendender Weifse erhält man die Säure, wenn man sie bei Vermeidung von Wärme aus den concentrirten wässerigen Lösungen ihrer leichtlöslichen Salze durch eine Säure ausscheidet.

Die *Amidomesitylensulfosäure,* $C^6(CH^3)^3HNH^2SO^3H + H^2O$, krystallisirt bei langsamem Erkalten ihrer wässerigen Lösung in schönen, regelmäfsig ausgebildeten Prismen mit Endflächen, aus concentrirter heifser Lösung in feinen Nadeln, welche unter dem Mikroscope sich ebenfalls als Prismen mit Endflächen ausweisen, stets mit demselben Krystallwassergehalte. Sie verliert ihr Krystallwasser über Schwefelsäure im Exsiccator. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, in heifsem viel löslicher, auch in heifsem Alkohol ist sie unschwer löslich. Sie verbindet sich nicht mit Salzsäure, krystallisirt unverändert aus ihrer Lösung in ziemlich starker Schwefelsäure, treibt die Kohlensäure aus kohlensauren Salzen aus und ihre Lösungen

röthen Lackmus lebhaft. Die gut krystallisirenden Salze dieser Säure sind in Wasser meistens leicht löslieh; ihre Lösungen erleiden beim Erhitzen oder Eindampfen geringe Zersetzung, indem sie sich dabei gelblich färben. Sie zersetzt sich erst über 200° unter Zurücklassung einer leicht verbrennlichen Kohle.

0,4032 Grm. der reinen vollkommen lufttrockenen Säure verloren bei langem Stehen über Schwefelsäure 0,0312 H^2O = 7,73 pC. Bei 130° im Luftbade erhitzt fand keine weitere Gewichtsverminderung statt.

	Berechnet		Gefunden
$C^6(CH^3)^3HNH^2SO^3H$	215	92,28	—
H^2O	18	7,72	7,73
	233	100,00.	

Stickstoffbestimmung:

3,2062 Grm. durchaus reiner Oxalsäure wurden gelöst in Wasser zu 100 CC.; 10 CC. dieser Lösung entsprachen 33,85 CC. einer Natronlösung. 10 CC. der Oxalsäurelösung wurden bei einer Verbrennung nach Will und Varentrapp vorgelegt und bedurften nach der Verbrennung von 0,2860 Grm. der vollkommen vom Krystallwasser befreiten Säure noch 25,25 CC. der Natronlösung zur Neutralisation. Die benutzten Maſsinstrumente schlossen vollkommen aufeinander. 33,85 — 25,25 = 8,60 CC. Natronlösung entsprechen 0,018104 Grm. N = 6,33 pC.

	Berechnet		Gefunden
$C^6(CH^3)^3H.....H^2SO^3H$	201	93,49	—
N	14	6,51	6,33
	215	100,00.	

Das *Baryumsalz*, $[C^6(CH^3)^3HNH^2SO^3]^2Ba$, dargestellt durch Neutralisation der kochenden wässerigen Lösung der Säure mit Baryumcarbonat, krystallisirt in gelblich gefärbten Krystallwarzen. Es ist in Wasser leicht löslich.

0,3725 Grm. des trockenen (165°) Salzes gaben 0,1530 Baryumsulfat = 24,15 pC. Ba.

	Berechnet		Gefunden
$[C^6(CH^3)^3HNH^2SO^3]^2$	428	75,75	—
Ba	137	24,25	24,15
	565	100,00.	

Das *Magnesiumsalz*, $[C^6(CH^3)^3HNH^2SO^3]^2Mg + 3H^2O$, dargestellt wie das Baryumsalz, krystallisirt in durchsichtigen gelben Krystallen; die gelbe Färbung trat sofort ein beim Zusammenbringen der Amidosäurelösung mit dem Magnesiumcarbonat und war durch Thierkohle nicht zu entfernen.

0,4418 Grm. des vollkommen lufttrockenen Salzes verloren bei 155° im Luftbade erhitzt 0,0472 H^2O = 10,45 pC.

0,3671 Grm. des entwässerten (155°) Salzes gaben 0,0898 $P^2O^7Mg^2$ = 5,28 pC. Mg.

	Berechnet		Gefunden
$[C^6(CH^3)^3HNH^2SO^3]^2Mg$	452	89,33	—
$3H^2O$	54	10,67	10,45
	506	100,00	
$[C^6(CH^3)^3HNH^2SO^3]^2$	428	94,70	—
Mg	24	5,30	5,28
	452	100,00.	

Das *Zinksalz*, $[C^6(CH^3)^3HNH^2SO^3]^2Zn + 5H^2O$, erhalten durch Neutralisiren der Säurelösung mit kohlensaurem Zink, krystallisirt in gelben dünnen Blättchen, welche gewöhnlich zu fiederigen Gruppen vereinigt sind. In Wasser ist es leicht löslich.

0,2198 Grm. des vollkommen lufttrockenen Salzes verloren unter dem Exsiccator über Schwefelsäure nicht an Gewicht, bei 170° im Luftbade erhitzt 0,0340 = 15,46 pC. H^2O.

0,1830 Grm. des entwässerten (170°) Salzes gaben 0,0290 Zinkoxyd = 12,60 pC. Zn.

	Berechnet		Gefunden
$[C^6(CH^3)^3HNH^2SO^3]^2Zn$	493	84,60	—
$5H^2O$	90	15,40	15,46
	583	100,00	
$[C^6(CH^3)^3HNH^2SO^3]^2$	428	86,82	—
Zn	65	13,18	12,60
	493	100,00.	

Das *Bleisalz*, $[C^6(CH^3)^3HNH^2SO^3]^2Pb + H^2O$, krystallisirt in knolligen Aggregaten, aus verdünnten Lösungen in dünnen Blättchen, und ist ebenfalls in Wasser leicht löslich.

0,4588 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren im Luftbade auf 170° erhitzt 0,0125 H^2O = 2,72 pC.

0,2415 Grm. des bei 170° getrockneten Salzes gaben 0,1143 Bleisulfat, bei 100° getrocknet bis zu constantem Gewicht, = 31,28 pC. Pb.

	Berechnet		Gefunden
$[C^6(CH^3)^3HNH^2SO^3]^2Pb$	634	97,24	—
H^2O	18	2,76	2,72
	652	100,00.	
$[C^6(CH^3)^3HNH^2SO^3]^2$	428	67,67	—
Pb	206	32,33	32,28
	634	100,00.	

Das *Silbersalz* zersetzt sich beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung, indem die Lösung sich dunkel färbt und metallisches Silber verliert. Das *Calciumsalz* ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

Die Darstellung einer *Nitromesitylensulfosäure aus Nitromesitylen* zeigte unerwartete Schwierigkeiten. Reines Nitromesitylen löste sich in Nordhäuser Schwefelsäure, schied sich jedoch beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder aus. Längeres Stehenlassen der Lösung bei geringem Erwärmen ergab kein besseres Resultat. Günstiger schien es beim Einleiten von Dämpfen von Schwefelsäureanhydrid in einen gut gekühlten Kolben mit Nitromesitylen sich zu gestalten, obgleich dabei sich weitgehende Zersetzung durch Schwärzung der Masse verrieth. Die nicht bedeutende Menge Nitromesitylen, welche ich in Erwartung eines glatteren Processes dargestellt hatte, reichte nicht hin, diese Versuche zu einem genügenden Abschlusse zu bringen; doch dürften die vorstehenden Untersuchungen die Anfangs ausgesprochene Vorstellung

von der Constitution des Mesitylens, nach welcher die Methylgruppen in diesem Kohlenwasserstoffe symmetrisch gelagert sind, wesentlich bestätigt haben.

Carlsruhe, Juni 1872.

Reduction des Thalliums aus dem Chlorür.

Bei der in diesen Annalen **142**, 263 angegebenen Gewinnungsweise des Thalliums läfst sich die Darstellung des Metalls dadurch vereinfachen, dafs man es unmittelbar aus dem Chlorür durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali und Kohle reduciren kann. Auf 20 Gewichtstheile Chlorür nimmt man 8 Gewichtstheile trockene Soda und 1 Gewichtstheil Kienrufs, die man innig mit einander vermischt und in einem Thontiegel bei mäfsiger Rothglühhitze zusammenschmilzt. Immer findet dabei ein kleiner Verlust statt, indem anfänglich etwas Chlorür dampfförmig entweicht, selbst wenn man die Masse mit einer Lage von Soda bedeckt hat. Vielleicht läfst sich diefs vermeiden, wenn man das Gemenge zuerst mit Wasser zu einem Brei anrührt, dann wieder eintrocknet und nun schmilzt.

W.

Studien über die Verbindungen aus der Camphergruppe;

von *J. Kachler*.

Dritte Abhandlung.

(Eingelaufen den 8. Juli 1872.)

Borneol (Camphol), $C_{10}H_{18}O$.

Man kennt bis jetzt zwei Entstehungsweisen dieser auch als Naturproduct vorkommenden, aber im Handel selten leicht zu beschaffenden Campherart aus Dryobalanops camphora. Berthelot *) erhielt Borneol durch die Einwirkung einer alkoholischen Kalilösung auf Campher, daneben sollte sich die Camphinsäure bilden; eine Annahme, die, wie ich in meiner letzten Mittheilung **) gezeigt habe, falsch ist. Die Angabe jedoch, dafs bei dieser Reaction Borneol entsteht, welches man durch seine Verbindungsfähigkeit mit Stearinsäure von dem unzersetzten Campher trennen kann, ist, wie ich mich überzeugt habe, richtig; nur ist die Ausbeute verhältnifsmäfsig gering und nur ein kleiner Theil des Camphers zersetzt sich wahrscheinlich nach einer Gleichung:

$$C_{10}H_{16}O + H_2O = C_{10}H_{18}O + O,$$

die schon bei Gmelin **7**, 309 steht. Der frei gewordene Sauerstoff verharzt einen Theil des Camphers, während gleichzeitig etwas Campholsäure entsteht. Das Gemisch dieser Producte ist Berthelot's sogenannte Camphinsäure.

Eine andere Methode, Campher in Borneol zu verwandeln, ist von Baubigny ***) beschrieben; sie ist, was leichte

---

*) Ann. chim. phys. [3] **56**, 78.

) Diese Annalen **162, 259.

***) Zeitschrift für Chemie 1868, 647.

Ausführbarkeit und Ausbeute angeht, der Berthelot'schen bei weitem vorzuziehen und man kann sich nach ihr in kurzer Zeit beträchtliche Mengen dieses Materials von vollständiger Reinheit verschaffen. Baubigny's Angaben sind musterhaft genau. Er läfst auf eine Lösung von Campher in Toluol Natrium einwirken, sättigt nach vollendeter Reaction das Ganze mit Kohlensäure, schüttelt mit Wasser durch, trennt die beiden Flüssigkeiten und läfst aus der wässerigen das Borneol sich abscheiden. Es bildet sich zuerst eine Trübung, die beim Stehen sich in eine reichliche Ausscheidung benzoësäureartiger Blättchen von Borneol verwandelt. Diese Entstehungsweise beruht auf der Bildung eines borneolkohlensauren Salzes, welches durch Wasser schon leicht zersetzt wird.

I. $2(C_{10}H_{16}O) + 2\,Na = C_{10}H_{17}NaO + C_{10}H_{15}NaO$
Campher — Borneolnatrium — Camphernatrium.

II. $C_{10}H_{17}NaO + CO_2 = C_{11}H_{17}NaO_3$
Borneolkohlens. Natron.

III. $C_{11}H_{17}NaO_3 + H_2O = C_{10}H_{18}O + CHNaO_3$
Borneol — doppeltkohlens. Natron.

Nach demselben Vorgange, wie in II, bildet sich auch campherkohlensaures Natron, welches jedoch der Zersetzung durch das Wasser widersteht und in der, vom (nach III. entstandenen) Borneol getrennten Lösung sich befindet.

Wenn man den Versuch dahin modificirt, dafs man Kalium auf eine Lösung von Campher in hochsiedendem Steinöl wirken läfst, so entsteht neben dem Borneol auch Campholsäure (Hlasiwetz und Malin) *). Ich habe das Verfahren, die Campholsäure zu isoliren, in meiner letzten Mittheilung ausführlicher beschrieben. In diesem Falle läfst sich der Vorgang ausdrücken durch die Gleichungen :

*) Diese Annalen **145**, 201.

I. $2(C_{10}H_{16}O) + 2K = C_{10}H_{17}KO + C_{10}H_{15}KO$
Campher. Borneolkalium Campherkalium.

II. $C_{10}H_{17}KO + C_{10}H_{15}KO + 2H_2O = C_{10}H_{17}KO_2 + C_{10}H_{18}O + KHO$
Camphols. Kali Borneol.

Die Eigenschaften des Borneols sind zur Genüge bekannt; nur den Versuch über das Drehungsvermögen des nach der Methode von Baubigny dargestellten Borneols glaubte ich anstellen zu sollen, da Berthelot gefunden hatte, dafs das nach seinem Verfahren gewonnene Borneol in dieser Richtung eine Abweichung von dem natürlichen zeigt. Nach meinen Beobachtungen lenkte eine zweiprocentige alkoholische Lösung dieses Borneols, in einer 200 MM. langen Röhre beobachtet, die Polarisationsebene um 1°,37 nach rechts ab. Man hat demnach :

Natürliches Borneol . . .	$\alpha = + 33°,4$
nach Berthelot dargestellt	$\alpha = + 44°,9$
nach Baubigny dargestellt	$\alpha = + 42°,4$.

Die Analyse dieses Borneols hatte mir ergeben :

	Gefunden	$C_{10}H_{18}O$
C	77,69	77,93
H	11,78	11,69.

Das Borneol geht durch schwache Oxydationsmittel, wie man weifs, leicht in gewöhnlichen Campher über. Mit Salzsäure erhitzt, entsteht das Chlorid $C_{10}H_{17}Cl$ (Berthelot). Dieselbe Verbindung liefert, wie ich fand, Fünffach-Chlorphosphor. Die Mischung verflüssigt sich unter Erwärmung; nach beendigter Reaction läfst sich das Product mit Wasser fällen und aus Alkohol umkrystallisiren. Die erhaltenen leichten, blätterigen, federförmig zerschlitzten, mit dem salzsauren Terpentinöl isomeren Krystalle gaben mir :

	I.	II.	$C_{10}H_{17}Cl$
Cl	20,95	20,12	20,58.

Ihren Schmelzpunkt fand ich bei 132° C. Unterchlorige Säure setzte dieses Borneolchlorid leicht in Campher um :

$$C_{10}H_{17}Cl + HClO = C_{10}H_{16}O + 2HCl.$$

Läfst man unterchlorige Säure direct auf Borneol einwirken, so erhält man auch in diesem Falle Campher :

$$C_{10}H_{18}O + HClO = C_{10}H_{16}O + HCl + H_2O.$$

Die Einwirkung des Broms auf Borneol ist, da wie es scheint sich leicht secundäre Producte bilden, nicht so einfach. Wahrscheinlich entsteht im Beginn der Reaction Campher,

$$C_{10}H_{18}O + 2Br = C_{10}H_{16}O + 2HBr,$$

und weiterhin erhält man neben Derivaten des Camphers solche des Borneols, welche aus der Einwirkung der entstandenen Bromwasserstoffsäure hervorgehen. Das Product, welches ich erhielt, als ich Borneol und Brom aufeinander wirken liefs, war ein lange ölig bleibendes Gemisch, welches nach einer Behandlung mit schwefliger Säure, um das freie Brom zu entfernen und nach dem Waschen mit Wasser halbfest wurde. Aus Alkohol liefs es sich nur schwierig krystallisirt erhalten; die spärlich anschiefsenden Krystalle waren weich, federartig und besafsen einen dem Borneolchlorid ähnlichen Geruch. Die erhaltenen Zahlen liefsen ein Gemenge von Monobromcampher und Borneolbromid vermuthen; bei einer Umsetzung mit alkoholischer Kalilauge wurde wirklich Borneol wieder erhalten.

Wasserfreie Phosphorsäure verwandelt nach Pelouze *) das Borneol in Borneen $C_{10}H_{16}$, und ich habe, da noch keine Analyse dieses Körpers vorliegt, auch diesen Versuch wiederholt. Die Einwirkung der Phosphorsäure auf das Borneol ist ziemlich heftig, die Masse verflüssigt sich unter Erwärmung und das gebildete Oel kann von der Säure leicht abgegossen und rectificirt werden. Hierbei geht im Anfange ein farbloses dünnflüssiges, gegen das Ende hin ein gelbliches dickflüssiges Oel über. Den ersten Antheil erhält man ziemlich vollständig zwischen 176 und 180° C. Hält man die Temperatur 180° ein, so hört die Destillation fast ganz auf und beginnt erst wieder

---

*) Compt. rend. **11**, 365.

bei 250°; zwischen 250 und 280° ging der Rest über. Die erste Fraction besafs einen starken terpentinartigen Geruch, die zweite, wahrscheinlich ein Condensationsproduct der ersteren, roch sehr viel schwächer; sie zeigten dieselbe Zusammensetzung :

Erste Fraction	Zweite Fraction	$C_{10}H_{16}$
88,10	88,21	88,23
11,92	11,84	11,77

Das Borneen vereinigt sich nicht mit Salzsäure und nicht mit unterchloriger Säure. Salpetersäure giebt ein harziges Oxydationsproduct.

Phoron und Camphren, $C_9H_{14}O$; *Camphrensäure,* $C_9H_8O_4$.

Die Literatur über die vielen Verbindungen von der Formel $C_9H_{14}O$, die man seit der Entdeckung des Camphersäurephorons durch Laurent (1837) dargestellt und unter den Namen: Phoron, Camphren, Mesitylenbihydrat, Isophoron beschrieben hat, ist eine so umfangreiche, dafs ich, um die Angaben schnell übersichtlich zu machen, die tabellarische Form wähle.

Dafs das Phoron aus Aceton mittelst Aetzkalk erhalten identisch ist mit dem Camphersäurephoron, hat schon Fittig *) festgestellt und Jacobsen **) durch seine Untersuchung der Sulfosäuren der Phoroncumols und des Acetoncumols einen Beweis mehr für Identität geliefert. Anderntheils hat Liès-Bodart ***) die Identität des aus Traubenzucker und dem Zucker der Vogelbeeren durch Destillation mit derselben Base dargestellten Productes mit Acetonphoron bewiesen. Hiernach mufs dann auch das als Isophoron bezeichnete, neben dem Metaceton aus Rohrzucker auftretende Product mit Phoron identisch sein (Benedikt, diese Annal. **162**, 303).

---

*) Diese Annalen **112**, 309.

) Daselbst **146, 103.

***) Daselbst **100**, 352.



	Phoron aus Camphersäure.	Camphren aus Campher.	Phoron aus Aceton mit Aetzkalk.
	Gerhardt, diese Annal. **72**, 293; Liès-Bodart, das. **101**, 352; Limpricht, das. **94**, 246; Fittig, das. **112**, 311.	Chautard, Compt. rend. **44**, 66; Schwanert, diese Annal. **123**, 298.	Fittig, diese Ann. **110**, 32; daselbst **112**, 309.
Aeufsere Eigenschaften.	Gelblich, wird an der Luft dunkler, hat einen starken, pfeffermünzartigen Geruch.	Schwach gelblich, hat einen gewürzhaften Geruch.	Schwach gelb.
Spec. Gewicht.	Leichter als Wasser, 0,939 (Fittig).	0,9614.	0,932.
Siedepunkt.	208⁰ 200 bis 205⁰ (Fittig)	230 bis 235⁰.	210 bis 220⁰.
Dampfdichte.	4,982.	Höher als die berechnete 4,517 (Chautard).	
Einwirkung von Chlor, Brom.			
Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor.		Giebt $C_9H_{13}Cl$, siedet bei 205⁰, sp. G. = 1,038.	
Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure.	Löst sich mit blutrother Farbe und ist durch Wasser fällbar.	Löst sich mit blutrother Farbe, durch Wasser fällbar, beim Erwärmen tritt Zersetzung ein.	Löst sich mit blutrother Farbe.
Einwirkung von Salpetersäure.	Wirkt unter Bildung eines Harzes heftig ein (Schw.). Braune harzige Verbindung u. Oxalsäure (Fittig).	Giebt Camphrensäure $C_9H_8O_4$ u. Oxalsäure.	Braune harzige Verbindung und Oxalsäure.
Einwirkung von Schwefelsäure u. Salpetersäure.	Braun gefärbte Nitroverbindung.		Braun gefärbte Nitroverbindung.
Einwirkung von Natriumamalgam.			
Einwirkung von saures schwefligs. Natron.	Giebt keine Krystall-Verbindung.		
Einwirkung von Kalium.		Giebt $C_9H_{13}KO$.	
Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure.	Wasserhelles Oel, Cumol C_9H_{12}, siedet bei 152⁰, giebt mit Salpetersäure Nitrocumol. Mit Salpetersäure Nitrobenzoësäure (Fittig).	Giebt C_9H_{12}, hat einen gewürzhaften Geruch, siedet bei 170-180⁰, sp. G. = 0,863.	Giebt C_9H_{12}, siedet bei 170⁰, mit Salpetersäure entsteht Nitrobenzoësäure.

Phoron aus Aceton mit Natrium.	Phoron aus Traubenzucker.	Phoron aus Rohrzucker	Phoron aus Aceton mit Salzsäure.
Städeler, diese Annal. **111**, 279.	Liès - Bodart, diese Annal. **100**, 352.	Benedikt, diese Annal. **162**, 303.	Baeyer, diese Annal. **140**, 297.
Starken pfeffermünzartigen Geruch.		Süſslich aromatischen Geruch, an Bittermandelöl erinnernd.	Ist fest, krystallisirt in zolllangen dicken Prismen gelbl.-grün, schmilzt bei 28°, färbt sich nicht a. d. Luft, riecht n. Geranium.
Leichter als Wasser.			
205 bis 210°.	208°.	208 bis 212°.	196°.
		5,20.	
			Substitutionsproducte.
	Giebt $C_9H_{13}Cl$, siedet bei 175°, ist leichter als Wasser und giebt mit NH_3 $C_9H_{15}NHCl$?	Zersetzt sich.	Giebt $C_9H_{13}Cl$, das mit Aetzkali wieder Phoron liefert.
Wirkt unter Bildung eines gelben Harzes lebhaft ein.		Chromsäure giebt Essigsäure.	Gelbes Nitroharz.
			Giebt ein Harz.
	$C_9H_{13}KO$ daher C_9H_{13} . OH.		
	C_9H_{19} siedet bei 150 bis 160°.	Giebt Isocumol C_9H_{12}, petroleumartigen Geruch, verschieden von Mesitylen u. von Cumol.	Giebt kein Cumol, sondern wird vollständig zerstört.

Nach diesen Angaben also dürfen als identisch betrachtet werden das Phoron aus Camphersäure, das aus Aceton mit Aetzkalk, aus Aceton mit Natrium, ferner das aus Trauben- und Rohrzucker. Nur isomer mit diesem Phoron aber wäre das Phoron aus Aceton mit Salzsäure erhalten, und das Camphren. Mit diesem letzteren indefs glaubte ich noch einige Versuche anstellen zu sollen, zumal die Methode der Gewinnung desselben nicht ausschliefst, dafs sich nebenbei auch Cumol und Cymol bilde und die Differenzen in den Eigenschaften des Camphrens und des Phorons aus der Camphersäure möglicherweise in einer Beimischung dieser Kohlenwasserstoffe ihren Grund haben konnte.

Allgemein wird seiner Entstehungsweise aus der Camphersäure nach das Phoron als ein Keton betrachtet, allein über die nähere Gruppirung seiner Bestandtheile sind die Ansichten noch nicht geeinigt.

Nach den schönen Untersuchungen von Popoff über die Ketone hat man in den Producten der Oxydation eines Ketons einen ziemlich sichern Anhaltspunkt für die Beurtheilung seiner Constitution. Gerade diese Producte sind bei dem Phoron nur sehr unvollkommen gekannt. Zwar ist das Phoron schon einige Male mit Salpetersäure behandelt worden, allein es wurden dadurch keine charakteristischen Zersetzungsproducte erhalten, vielmehr ist angegeben, es verharze unter dem Einflufs dieser Säure.

Das Camphren dagegen liefert unter dieser Verhältnissen die feste Camphrensäure $C_9H_8H_4$. Nun ist aber die Salpetersäure, wie man weifs, in solchen Fällen nicht gerade das geeignetste Oxydationsmittel und die Chromsäure derselben bei weitem vorzuziehen.

In der That fand ich bald, dafs die Oxydation des Phorons mit Chromsäure ganz exacte Resultate liefert. Eine Partie von 15 Grm. Phoron aus Camphersäure vom Siedepunkt 206

bis 215⁰ verschwand, in einer Retorte mit aufsteigendem Kühler mit dem bekannten Oxydationsgemisch gekocht, nach etwa zwei Tagen, ohne auffällige Erscheinungen zu bieten. Beim Destilliren der grünen Flüssigkeit mit Wasser erhielt ich ein saures Destillat, welches nach dem Absättigen mit Aetzbaryt beim Eindampfen und nach einigem Stehen prismatische Krystalle gab, die von der Mutterlauge getrennt und umkrystallisirt vollständig farblos erschienen und genau die Zusammensetzung des essigsauren Baryts zeigten.

Lufttrockenes Salz :

	$C_2H_3baO_2 + 1^1/_2 H_2O$	Gefunden	
H_2O	17,46	17,34	16,85.

Bei 120 getrocknetes Salz :

	$C_2H_3baO_2$	Gefunden
C	18,82	18,49
H	2,35	2,54
Ba	53,33	53,06.

Die grüne rückständige chromalaunhaltende Flüssigkeit gab nun beim Ausschütteln mit Aether an diesen eine zweite Säure ab, die nach dem Verjagen des Aethers als ein Syrup zurückblieb, in welchem sich nach einigen Tagen weiche Krystallwarzen zu bilden begannen, so dafs das Ganze zuletzt ein Krystallbrei wurde. Diese Verbindung wurde in zwei Salze, ein Barytsalz und ein Silbersalz, übergeführt. Das erstere, erhalten durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Baryt, erschien wieder in der Form warziger Krystallaggregate; das letztere, aus der Lösung dieses Barytsalzes mit Silbernitrat gefällt, stellte einen voluminösen Niederschlag dar, der gut gewaschen, geprefst und getrocknet nach dem Zerreiben als ein weifses Pulver erschien. Beide Salze gaben bei der Analyse Zahlen, welche die Formel der Säure $C_6H_{10}O_4$ beweisen, d. i. die Formel der *Adipinsäure*, und wirklich stimmt die

Beschreibung, welche zuletzt Wirz *) von dieser Säure und ihren Salzen gemacht hat, auf das Genaueste mit den Eigenschaften meiner Präparate überein.

Barytsalz.

I. 0,2928 Grm. der bei 120° getrockneten Substanz gaben 0,2403 schwefelsauren Baryt.

II. 0,5400 Grm. gaben 0,4991 Kohlensäure und 0,1477 Wasser.

		Gefunden	
	$C_6H_8BaO_4$	I.	II.
C	25,62	—	25,21
H	2,84	—	3,04
Ba	48,00	48,26	—

Silbersalz.

0,2745 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,1975 Kohlensäure, 0,0558 Wasser und 0,1648 Silber.

	$C_6H_8Ag_2O_4$	Gefunden
C	20,00	19,63
H	2,22	2,26
Ag	60,00	60,04.

Das Phoron zerfällt demnach bei der Oxydation nach der Gleichung:

$$C_9H_{14}O + 7\,O = C_6H_{10}O_4 + C_2H_4O_2 + CO_2.$$

Nach diesem Vorversuch ging ich an die Oxydation einer Partie Camphren, welches ich mir nach den Angaben von Schwanert **) dargestellt hatte. Der Beschreibung Schwanert's über die Erscheinungen, unter welchen sich der Campher mit Schwefelsäure zu Camphren umsetzt, habe ich nichts hinzuzufügen. Nur der Reinigung des Rohcamphrens durch Destillation für sich liefs ich eine zweimalige Destillation desselben mit Wasserdämpfen vorausgehen, wodurch das Product sofort fast farblos wurde und ein grofser

*) Diese Annalen **102**, 275.

) Daselbst **123, 298.

Theil des der Zersetzung entgangenen Camphers schon dadurch getrennt werden konnte, dafs er an den Wandungen und in dem Hals der Retorte ansublimirt blieb, während die mit dem Oel beladenen Wasserdämpfe abzogen. Den letzten Rest des Camphers entfernt Schwanert aus dem Camphren dadurch, dafs er die bei 220 bis 240° abgenommene Fraction in einer tubulirten Retorte im Wasserstoffstrom etwa 4 bis 5 Tage lang, oder so lange bis sich im Hals der Retorte kein Campher mehr abscheidet, bei einer dem Siedepunkt nahen Temperatur erhält und hierauf rectificirt. Das zwischen 230 und 235° überdestillirende Product ist dann sein reines Camphren.

Ich hielt mich genau an diese Vorschrift, der zu Folge dieses die angegebene Zeit hindurch erhitzte Oel eigentlich schon campherfrei hätte sein sollen. Als es jedoch nun rectificirt wurde, setzte die Fraction, die ich bei 223 bis 228° abnahm, in einer Kältemischung (—22°) stets noch nicht unbedeutende Mengen von Campher ab. Die Partie von 230 bis 235° entsprach allerdings der Beschreibung von Schwanert. Die höher siedenden Antheile, etwa ein Viertel des ganzen Rohcamphrens betragend, bei deren Destillation sich etwas Wasser bildete, wurden getrennt aufgefangen.

Die Analyse von Schwanert's Camphren gab mir :

		$C_9H_{14}O$
C	79,21	78,26
H	10,07	10,15.

Die Oxydation des Camphrens mit Chromsäure zeigte nun insofern gleich eine Verschiedenheit von der des Phorons, dafs sich, während im Uebrigen das Oel wie dort verschwand, eine graugrün gefärbte, zum Theil krümliche, zum Theil pulverförmige Masse bildete. Von dieser wurde vorerst die grüne Flüssigkeit durch Filtriren getrennt, bevor sie durch Destillation von den flüchtigen Oxydationsproducten und durch Ausschütteln mit Aether von den nicht flüchtigen befreit wurde.

Das feste Oxydationsproduct, für welches man die Zusammensetzung der Camphrensäure vermuthen durfte, wurde einstweilen für einen Vergleich dieser, auch noch durch Oxydation mit Salpetersäure darzustellenden Verbindung aufgehoben. *In der grünen Oxydationsflüssigkeit war nach der gleichen Behandlung, wie beim Phoron, leicht eben so wohl die Essigsäure, als auch die Adipinsäure nachweisbar.* Ich kann mich darauf beschränken anzuführen, dafs das Aussehen der erhaltenen Producte genau dasselbe war, wie das derjenigen aus dem Phoron und die völlige Identität mögen die nachstehenden Zahlen beweisen :

Essigsaurer Baryt aus dem flüchtigen Theil :

	$C_2H_3baO_2$	Gefunden
C	18,82	18,35
H	2,35	2,41
Ba	53,33	52,89.

Adipinsaures Silber aus dem nicht flüchtigen Theil :

	$C_6H_8Ag_2O_4$	Gefunden
C	20,00	19,65
H	2,22	2,18
Ag	60,00	59,54.

Damit scheint nun vor Allem bewiesen zu sein, dafs das Camphren wirklich Phoron enthält, und es frug sich nur noch, welchem Bestandtheile die Camphrensäure ihre Entstehung verdankt. Ich habe nun wieder nach den Angaben von Schwanert das Camphren mit Salpetersäure oxydirt. Ich arbeitete in einer aufrecht gestellten, mit Rückflufskühler versehenen Retorte mit einer Salpetersäure von 1,25 Dichte. Die Reaction begann auch ohne künstliche Erwärmung sehr bald, und als sie nachgelassen hatte, schwamm auf der Flüssigkeit ein Oel, welches beim völligen Auskühlen schon sich mit einer krümlichen Ausscheidung zu erfüllen begann. Beim Erhitzen löste sich dieselbe, erschien aber, nachdem das Erhitzen etwa vier Stunden gedauert und das Oel fast ver-

schwunden war, beim Auskühlen in ziemlich reichlicher Menge wieder und war nur durchtränkt von einem dicklichen Oel, welches sich, nachdem das Ganze von der übrigen Salpetersäure getrennt war, auf einer feinen Thonplatte leicht absaugen liefs. Eigentlich harzige Producte hatten sich nicht ausgeschieden. Dieses feste Rohproduct wurde nun zuerst mit Wasser ausgekocht, in welchem es sich nur zum kleinsten Theil löste, dann mit heifsem Weingeist behandelt und aus dieser filtrirten Lösung durch freiwilliges Verdunsten wieder gewonnen. Es entsprach dann der Beschreibung, die Schwanert von seiner Camphrensäure giebt, allerdings vollkommen, aber eben so vollkommen passen darauf die Angaben, die zuerst Hofmann*) von der sogenannten Insolinsäure aus Cuminsäure gemacht hat, so wie diejenigen von Hirzel und Beilstein**) welche beiden Chemiker die Insolinsäure durch Oxydation der Xylylsäure erhielten, wonach ihr die Formel

$$C_6H_3(CH_3)\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$$

zukommt***).

Und da nun ferner auch die Zusammensetzung dieser Säure aus dem Camphren, die schon Schwanert festgestellt hat und zu der auch meine eigene Analyse stimmt, die der Insolinsäure ist, so dürfte schwerlich zu bezweifeln sein, dafs die Camphrensäure mit der Insolinsäure identisch ist. Meine Analyse hat ergeben :

0,3610 Grm. Substanz gaben 0,7952 Kohlensäure und 0,1504 Wasser.

---

*) Diese Annalen **97**, 197.

**) Im Auszuge Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1866, 363.

***) Eine Säure von sehr ähnlichen Eigenschaften ist auch von Fittig und Laubinger als „Xylidinsäure“ $C_9H_8O_4$ beschrieben. (Diese Annalen **151**, 269.)

	Gefunden	Mittel aus Schwanert's Analysen	$C_9H_8O_4$
C	60,08	60,23	60,00
H	4,63	4,84	4,44.

Dieselbe Säure entsteht nicht nur bei der Behandlung des Camphrens mit Salpetersäure, sondern auch bei der mit Chromsäure. Das feste Oxydationsproduct, von dem ich dort schon Erwähnung gemacht habe, brauchte ich nur angemessen zu reinigen und es zeigte dann so genau alle die Eigenschaften der Insolinsäure, dafs ich der Bestimmung seiner Procentgehalte überhoben zu sein glauben durfte. Wenn man einmal über die Natur der vielen isomeren Kohlenwasserstoffe C_9H_{12} und $C_{10}H_{14}$, so wie aller der Säuren von der Formel $C_9H_8O_4$ endgültig unterrichtet sein wird, so wird sich auch der Kohlenwasserstoff näher bezeichnen lassen, aus dessen Beimischung die hier gefundene Säure hervorgegangen ist. Wahrscheinlich ist er Cymol und nicht das Cumol des Camphers, welches nach Fittig Benzoësäure liefert; denn nur das Cumol aus Cuminsäure giebt Insolinsäure (Hofmann).

Aus der Anwesenheit solcher Kohlenwasserstoffe müfste sich auch der etwas höhere Siedepunkt des Camphrens gegenüber dem Phoron erklären. Schwanert nimmt den Siedepunkt für sein Camphren zwischen 230 und 235° liegend an; die Partie von diesem Siedepunkt war bei mir inzwischen viel kleiner, als diejenige, die bei niederer Temperatur überdestillirt. Nach dem Camphren endlich destillirt noch eine höher siedende Fraction, die man nur zu analysiren braucht, um von der Gegenwart einer gröfseren Menge von höher siedenden Kohlenwasserstoffen überzeugt zu sein. Ich fand die Partie von 242 bis 247° zusammengesetzt aus :

		$C_9H_{14}O$ verlangt
C	82,6	78,26
H	10,5	10,15
O	6,9	11,59.

Endlich hat Schwanert gefunden, dafs sein Camphren durch die Behandlung mit wasserfreier Phosphorsäure in einen Kohlenwasserstoff C_9H_{12} übergeht, von dem er annimmt, dafs er auch nur isomer und nicht identisch mit dem Cumol aus Phoron sei. Die Differenz liegt auch hier vielleicht nur im Siedepunkt. Indessen sagt Schwanert selbst : „Der Siedepunkt dieses Kohlenwasserstoffs (170 bis 175°) nähere sich dem von Lies-Bodart aus dem Phoron dargestellten, bei 150 bis 160° siedenden Cumol.“ Vergleicht man hierzu die von Schwanert gefundenen und die für C_9H_{12} berechneten Zahlen, so mufs man schliefsen, dafs dieser Kohlenwasserstoff noch einen Rest der früheren sauerstoffhaltigen Verbindung (sein Camphren) enthalten habe, demzufolge der Siedepunkt hinaufrücken mufste. Schwanert fand *) :

	I.	II.	III.	C_9H_{12}
C	88,67	88,46	88,92	90,00
H	10,31	10,54	10,37	10,00.

Nachdem ich durch die Oxydation des Phorons sowie des Camphrens mit Chromsäure Essigsäure und Adipinsäure erhalten hatte, war es auch nicht mehr schwer, die letztere unter den Oxydationsproducten dieser beiden Oele mit Salpetersäure nachzuweisen. Die Angaben, dafs das Phoron mit Salpetersäure nur verharze, kann sich nur auf eine unvollkommene Oxydation beziehen. Bei fortgesetzter Behandlung mit dieser Säure verschwindet nach und nach auch das dicklich harzige Oel, das sich im Anfange bildet, und die Flüssigkeit enthält nun im Wesentlichen nur mehr Oxalsäure und Adipinsäure. Die letztere wurde wieder in die Form des Silbersalzes übergeführt. Die saure Flüssigkeit wurde zunächst eingedampft und durch wiederholtes Lösen und Eindampfen die Salpetersäure möglichst entfernt, hierauf mit kaltem Wasser aufgenommen, die trübe Flüssigkeit durch ein nasses Filter

---

*) Diese Annalen **123**, 305.

klar filtrirt, erwärmt und mit kohlensaurem Kalk abgesättigt. Aus dem Filtrat fällte Silbernitrat einen weifsen Niederschlag, vom Ansehen desjenigen, der auch bei der Oxydation mit Chromsäure erhalten wurde, und der nach der gleichen Behandlung des Waschens, Trocknens u. s. w. die folgenden Zahlen gab :

		$C_6H_8Ag_2O_4$
C	20,12	20,00
H	2,07	2,22
Ag	60,03	60,00.

In ganz gleicher Weise wurde mit der sauren Flüssigkeit verfahren, aus welcher sich bei der Oxydation des Camphrens mit Salpetersäure die Insolinsäure abgeschieden hatte. Der Silbergehalt des daraus dargestellten Silbersalzes betrug 59,87 pC.

Das reine Phoron giebt, wie man es auch oxydiren mag, keine Insolinsäure.

Der Schlufs, den man nach alle dem aus meinen Versuchen ziehen mufs, ist, dafs das Camphren von Schwanert keine selbstständige Verbindung, sondern vielmehr ein Gemisch von Phoron mit wahrscheinlich wechselnden Mengen von Kohlenwasserstoffen darstellt, aus welchen letzteren bei der Oxydation die Insolinsäure entsteht; diese wieder ist identisch mit Schwanert's Camphrensäure *). Was nun Schwanert Camphrensäureanhydrid nennt, die fast weifsen federartigen Krystallmassen, welche durch Erhitzen der Camphrensäure in einem Kölbchen erhalten werden, könnte leicht nichts anderes als Benzoësäure gewesen sein; denn Hofmann führt an, dafs beim Destilliren der Insolinsäure ein Theil unverändert übergeht, während sich ein anderer unter Bildung von Benzoësäure, Benzol und Kohlensäure zersetzt **).

---

*) Diese Annalen **123**, 305.

) Daselbst **97, 198.

Chautard, von dem der Name für das Product der Einwirkung der Schwefelsäure auf Campher herrührt, fand für dasselbe eine andere Formel, nämlich $C_8H_{12}O$, die mit der Formel von Schwanert homolog wäre. Da jedoch Schwanert am Schlusse seiner Abhandlung ausdrücklich hervorhebt, dafs er nach Chautard's Angaben dessen Camphren nicht darzustellen vermochte, so fand ich keine Veranlassung, auch auf dieses Präparat näher einzugehen.

Man hat also, wie schon Eingangs erwähnt, kaum einen Grund, mehr als zwei isomere Formen der Verbindung $C_9H_{14}O$, der Phorone, anzunehmen.

Die eine derselben entsteht bei der Behandlung des Acetons mit Salzsäure. Baeyer *) hält sie für :

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!\!>O,$$

während Kekulé **) glaubt, dafs sie durch die Formel :

$$\begin{matrix}CH_3-C=CH-C=CH-CO-CH_3\\ \quad\;\; | \qquad\qquad\; | \qquad\qquad\qquad\qquad\\ \quad\; CH_3 \qquad\; CH_3 \qquad\qquad\qquad\end{matrix}$$

ausgedrückt werden könnte. Diese Modification ist fest, in sehr grofsen, oft mehrere Zoll langen dicken Prismen krystallisirt, siedet bei 196° und liefert mit Chlorzink oder wasserfreier Phosphorsäure kein Cumol, sondern wird vollständig zerstört. Von der Oxydation mit Salpetersäure führt Baeyer nur an, dafs sie ein gelbes Nitroharz liefert.

Alle übrigen flüssigen Phorone, das Camphren mit inbegriffen, sind gewifs identisch ***).

Ich werde in einer nächsten Abhandlung zu zeigen versuchen, dafs sich alle Verhältnisse des Camphers, der Cam-

---

*) Diese Annalen **140**, 301.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1869, 368.

***) Herr Benedikt überliefs mir noch eine kleine Probe seines zuletzt im hiesigen Laboratorium aus dem Rohrzucker dargestellten Phorons und ich habe es gleichfalls der Oxydation mit Chromsäure unterworfen. Aufser der von Benedikt selbst schon gefundenen Essigsäure erhielt ich auch noch Adipinsäure. (Das Silbersalz enthielt 59,48 pC. Silber.)

phersäure, des Borneols und ihrer Derivate am Besten durch die ketonähnlichen Formeln :

CH_2 / H_2C — $C.C_3H_7$ / CO / H_2C — $C.H$ / CH_2

$C_{10}H_{16}O$
Campher

CH_2 / H_2C — $C.C_3H_7$ / $CH.OH$ / H_2C — $C.H$ / CH_2

$C_{10}H_{18}O$
Borneol

CH_2 / H_2C — $C{\cdot}C_2H_4.COOH$, $.H$ / H_2C — $C{\cdot}COOH$, $.H$ / CH_2

$C_{10}H_{16}O_4$
Camphersäure

erklären lassen.

Das Campherphoron wird in Uebereinstimmung mit diesen Formeln und seiner Oxydationsproducte (Adipinsäure, Essigsäure und Kohlensäure) durch :

CH_2 / H_2C — $C.C_2H_5$ / CO / H_2C — $C.H$ / CH_2

auszudrücken sein.

Dieser Formel nach zerfällt es bei der Oxydation in :

CH_2 / H_2C — $C.C_2H_5$ / CO / H_2C — $C.H$ / CH_2 $+ O_7 =$ CH_2 / H_2C — $COOH$ / H_2C — $COOH$ / CH_2 $+$ CH_3 | $COOH$ Essigsäure, CO_2

Phoron — Adipinsäure.

Schon jetzt wird die interessante, von Hlasiwetz und Grabowsky *) aufgefundene Thatsache etwas erklärlicher, dafs die Camphersäure durch schmelzendes Kali in Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$ übergeführt werden kann, die mit der Adipinsäure homolog ist.

Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

---

*) Diese Annalen **145**, 205.

Ueber eine aus Crotonchloral erhaltene Monochlorcrotonsäure;

von *C. Sarnow.*

(Eingelaufen den 14. Juli 1872.)

Vor einiger Zeit haben Krämer und Pinner in einer Abhandlung über die Einwirkung von Chlor auf Aldehyd *) erwähnt, dafs ich beschäftigt sei, die Monochlorcrotonsäure, welche sie durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Trichlorcrotonsäure erhalten haben, einem eingehenderen Studium zu unterziehen. Ich habe diese Säure seitdem nach verschiedenen Richtungen näher untersucht, und bin zu folgenden Resultaten gelangt.

Vom Crotonchloral ausgehend erhält man auf dem von Krämer und Pinner angegebenen Wege mit Leichtigkeit die Trichlorcrotonsäure, und diese vertauscht unter geeigneten Bedingungen sehr leicht zwei Atome Chlor gegen Wasserstoff und geht in die Monochlorcrotonsäure über. Ich habe zur Darstellung derselben die Trichlorcrotonsäure Anfangs mit Zink und Salzsäure behandelt. Die Umwandlung geht aber bei diesem Verfahren nur langsam vor sich und ein beträchtlicher Theil der neugebildeten Säure wird mit dem Wasserstoffgase fortgerissen. Ich zog es in Folge dessen bei späteren Darstellungen vor, mich des in Wasser vertheilten Zinkstaubs zu bedienen. — Läfst man die Trichlorcrotonsäure, welche, einmal geschmolzen, längere Zeit flüssig bleibt, langsam zu einem Gemisch von Zinkstaub und Wasser fliefsen, so geht die Einwirkung ruhig vor sich, die Masse erwärmt sich zwar lebhaft, geräth aber nicht ins Sieden, und es ist

---

*) Krämer und Pinner, diese Annalen 158, 37.

von entweichenden Gasen keine Spur zu bemerken; setzt man dagegen plötzlich eine gröfsere Menge der Säure hinzu, so wallt die Flüssigkeit heftig auf und ein eigenthümlich riechendes Gas wird in Freiheit gesetzt, welches sich über Wasser auffangen läfst und mit rufsender, grüngesäumter Flamme brennt. Es scheint demnach Chlor und Kohlenstoff zu enthalten; ich habe es nicht näher untersucht, sondern bei späteren Darstellungen das Auftreten desselben vermieden und mein Augenmerk auf eine möglichst grofse Ausbeute von Monochlorcrotonsäure gerichtet. Trotz aller Vorsichtsmafsregeln war aber die von der Theorie geforderte Menge nicht zu erreichen und die Mutterlauge enthielt stets beträchtliche Quantitäten fremder Säuren, unter welchen besonders Essigsäure nachzuweisen war.

Die Monochlorcrotonsäure wurde bei dieser Art der Darstellung natürlich stets in Form des leicht löslichen Zinksalzes erhalten. Sie wurde aus der klaren Lösung durch Salzsäure in Freiheit gesetzt und aus heifsem Wasser wiederholt umkrystallisirt. Bei der Analyse lieferte sie folgende Zahlen :

I. 0,4120 Grm. gaben mit Aetzkalk geglüht 0,4846 AgCl.

II. 0,2850 Grm. lieferten 0,4204 CO_2 und 0,1160 H_2O.

III. 0,4520 Grm. ergaben 0,5400 AgCl.

IV. 0,3140 Grm. lieferten 0,4620 CO_2 und 0,1290 H_2O.

Hieraus ergiebt sich die Formel $C_4H_5ClO_2$:

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	39,83	—	40,22	—	40,12
H	4,16	—	4,52	—	4,56
Cl	29,46	29,09	—	29,40	—

Die *Monochlorcrotonsäure* bildet lange weifse Nadeln; sie ist in kaltem Wasser wenig, in heifsem ziemlich leicht löslich und läfst sich also aus diesem leicht umkrystallisiren. Von Alkohol und von Aether wird sie leicht aufgenommen. Sie ist trotz eines hohen Siedepunkts sehr flüchtig, sublimirt

schon im Wasserbade und bildet dann schöne perlmutterglänzende Nadeln und Blättchen. Beim Kochen ihrer Lösung verflüchtigt sie sich, wenn auch langsam, doch merklich; ich habe sie in Folge dessen stets in der Weise umkrystallisirt, dafs ich sie in kochendes Wasser eingetragen und dann die Lösung durch einen Heifswassertrichter filtrirt habe. Sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur sublimirt sie; bewahrt man sie in einem weiten, schlecht verschlossenen Gefäfse auf, so ist die Oberfläche nach kurzer Zeit mit einem voluminösen, sehr leichten Filzwerk weifser Nadeln bedeckt. In derselben Form sublimirt sie auch aus wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur und bekleidet nach längerem Stehen die Gefäfswände oberhalb der Flüssigkeit. Auf die Haut gebracht wirkt die Lösung der Säure nach einiger Zeit heftig blasenziehend. Der Schmelzpunkt liegt bei 96°, der Siedepunkt zwischen 206 und 212°, die gröfsere Menge geht jedoch erst bei 212° über; ein kleiner Theil zersetzt sich stets beim Sieden und es hinterbleibt ein geringer Rückstand von Kohle.

Da diese Säure nahezu dieselben Eigenschaften zeigt, wie die von Geuther *) aus der Aethyldiacetsäure durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid erhaltene Monochlortetracrylsäure, die z. B. einen Schmelzpunkt von 94° und einen Siedepunkt von 206 bis 211° besitzt, so glaubte ich Anfangs beide Säuren als identisch ansehen zu müssen; allein ein genauerer Vergleich meiner Säure mit den von Geuther gemachten Angaben zeigt, dafs sie doch wesentliche Verschiedenheiten besitzen. Geuther hat nämlich aus der Monochlortetracrylsäure durch Behandlung mit Kalilauge eine Säure ($C_4H_4O_2$) dargestellt, welche er als Tetrolsäure bezeichnet; mir ist es jedoch bei gleichem Verfahren, selbst wenn die

---

*) Geuther, Jenaische Zeitschrift 6, 4.

verschiedensten Bedingungen inne gehalten wurden, nicht möglich gewesen, ein ähnliches Zersetzungsproduct zu erhalten. Ich habe sowohl das Kaliumsalz der Säure, als auch den Aether derselben mit alkoholischer Kalilauge gekocht, habe sowohl die Operation bis zur völligen Beendigung fortgeführt, als auch bald nach dem Beginn der Zersetzung unterbrochen, konnte jedoch nie auch nur eine Spur Tetrolsäure constatiren. Stets erhielt ich ein syrupartiges, für die Untersuchung wenig geeignetes Product. Es scheint demnach eine Herausnahme von Chlor in der Form von Salzsäure bei meiner Säure nicht ohne Zersetzung des Moleculs möglich zu sein, und das Chloratom mufs in derselben also eine andere Stelle einnehmen, als in der Monochlortetracrylsäure.

Auch das Silbersalz meiner Monochlorcrotonsäure und das der Monochlortetracrylsäure scheinen von einander abzuweichen, denn Geuther beschreibt das von ihm erhaltene Silbersalz als kleinkrystallinisch, während das meiner Säure lange, schöne und beständige Nadeln bildet. Ich habe leider nicht Gelegenheit gehabt, beide in Substanz mit einander vergleichen zu können.

Das Chlor ist, wie schon die Darstellung zeigt, in der aus Crotonchloral erhaltenen Monochlorcrotonsäure sehr fest gebunden. Alle Reactionen, welche darauf hinzielen, dasselbe herauszunehmen, gehen entweder schwierig von Statten, oder bleiben ganz ohne Erfolg. — Es lag natürlich die Vermuthung nahe, dafs die bei der Darstellung der Säure beobachteten Nebenproducte durch weitere Einwirkung von Zinkstaub auf Monochlorcrotonsäure entstanden seien, und es wurden, um diese Wirkung zu constatiren, 25 Grm. der Säure mit Zinkstaub und Wasser tagelang unter Anwendung eines Rückflufskühlers gekocht. Die Säure verwandelte sich in Zinksalz, erwies sich aber, nachdem sie wieder in Freiheit gesetzt war, als unveränderte Monochlorcrotonsäure.

Der Versuch, das Chlor durch Silberoxyd herauszunehmen, führte ebenfalls zu keinem befriedigenden Resultate. Wurde die wässerige Lösung der Säure mit Silberoxyd unter Ersetzung des verdampfenden Wassers gekocht, so zeigte zwar eine kleine Menge ausgeschiedenen Chlorsilbers, dafs die Operation nicht ganz ohne Einwirkung verlaufen; die Hauptmenge des Products bestand aber aus dem Silbersalz der unveränderten Monochlorcrotonsäure, und es wollte selbst bei wochenlang fortgesetztem Kochen nicht gelingen, ein befriedigendes Resultat zu erzielen. Erst in geschlossenem Rohre bei höherer Temperatur wirkte das Silberoxyd, dann aber völlig zerstörend auf die Säure ein.

Auch Ammoniak vermochte bei 120° noch nicht das Chlor herauszunehmen, erst bei 150° wurde Chlorammonium in beträchtlicher Menge ausgeschieden, unter Bildung eines neutralen, nicht krystallisirbaren Körpers, welchen ich geneigt bin für die Amidosäure zu halten, aber noch nicht völlig chlorfrei unter Händen gehabt habe.

Natriumamalgam zu der concentrirten Lösung des Natriumsalzes der Monochlorcrotonsäure gesetzt, nimmt bei längerer Einwirkung sämmtliches Chlor aus der Monochlorcrotonsäure heraus, unter Bildung einer in farblosen Täfelchen krystallisirenden Säure, welche durch die Analyse als Crotonsäure erkannt wurde.

0,3466 Grm. gaben 0,7066 CO_2 und 0,2220 H_2O.

	Berechnet für $C_4H_6O_2$	Gefunden
C	55,81	55,60
H	6,97	7,11.

Die so erhaltene *Crotonsäure* ist in Wasser sehr löslich und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen leicht. Sie besitzt einen eigenthümlichen, entfernt an Buttersäure erinnernden Geruch und zeigt den Schmelzpunkt von 72°. Sie scheint demnach identisch mit der von Kekulé aus Crotonaldehyd

dargestellten Säure und mithin auch mit den auf verschiedenen Wegen durch Cyanallyl gewonnenen Crotonsäuren. — Buttersäure konnte ich bei der Behandlung der Monochlorcrotonsäure mit Natriumamalgam nicht nachweisen.

Der Umstand, dafs das Chloratom in der Monochlorcrotonsäure so schwer durch andere Körper zu ersetzen ist, berechtigt wohl zu der Annahme, dafs das Chlor hier an einen Kohlenstoff gebunden ist, an welchem weiter kein Wasserstoff hängt; denn in diesem Falle wird ja, wie z. B. die substituirten Benzole beweisen, das Chlor ganz besonders festgehalten.

Salze der Monochlorcrotonsäure.

Die aus Crotonchloral erhaltene Monochlorcrotonsäure ist eine ziemlich starke Säure; sie treibt Kohlensäure mit Leichtigkeit aus und bildet meist schön krystallisirte Salze. Von diesen sind folgende dargestellt worden :

Kaliumsalz ($C_4H_4ClO_2K$). — Wurde erhalten durch Sättigen der freien Säure vermittelst Kaliumcarbonat. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in büschelförmig vereinigten, verworren durcheinander liegenden Nadeln. In Alkohol löst es sich ebenfalls, wenn auch schwieriger, und wird aus dieser Lösung in Form von fettglänzenden Blättchen abgeschieden, welche besonders schön erhalten werden, wenn man die alkalische Lösung der Säure mit alkoholischer Kalilauge sättigt. Diese Blättchen wurden der Analyse unterworfen.

0,4674 Grm. lieferten 0,2206 KCl, entsprechend 24,50 pC. K.
Die Formel $C_4H_4ClO_2K$ verlangt 24,65 pC. Kalium.

Natriumsalz ($C_4H_4ClO_2Na$). — Wie das Kaliumsalz durch Sättigen der freien Säure mit Carbonat dargestellt; ist in Wasser ungemein leicht löslich und wird aus der Lösung erst abgeschieden, wenn dieselbe fast zur Trockne verdampft ist, es bildet alsdann undeutlich ausgeprägte Krystalle. — Löst man das Salz in Alkohol, wovon es auch ziemlich leicht auf-

genommen wird, so scheidet es sich als eine amorphe, seifenartig sich anfühlende Masse ab; diese wurde bei 100° getrocknet und analysirt.

0,4272 Grm. gaben 0,1752 NaCl = 16,12 pC. Natrium.

Die Formel $C_4H_4ClO_2Na$ verlangt 16,14 pC. Natrium.

Ammoniumsalz ($C_4H_4ClO_2NH_4$). — Obwohl auch in Wasser sehr leicht löslich, scheidet sich dasselbe in Form von grofsen Blättchen oder dicken sechsseitigen Tafeln aus; es sublimirt schon bei 100° und bildet dann feine rhombische Blättchen.

0,5514 Grm. lieferten 0,8240 $(NH_4Cl)_2PtCl_4$, entsprechend 11,87 pC. Ammoniak.

Silbersalz ($C_4H_4ClO_2Ag$). — Dasselbe wurde dargestellt, indem die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure mit Silbernitrat versetzt wurde; es ist in Wasser ziemlich schwer löslich, läfst sich aus diesem umkrystallisiren und bildet lange, Anfangs schneeweifse, am Lichte sich etwas graufärbende, im Uebrigen sehr beständige Nadeln. Die Analyse lieferte folgende Werthe :

I. 0,3330 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,2090 AgCl.

II. 0,3268 Grm. lieferten 0,2520 CO_2 und 0,0548 H_2O.

	Berechnet für $C_4H_4ClO_2Ag$	Gefunden
Ag	47,47	47,23
C	21,09	21,03
H	1,75	1,86

Bleisalz ($[C_4H_4ClO_2]_2Pb + H_2O$). — Es wurde auf demselben Wege dargestellt, wie das Silbersalz; es krystallisirt aus wässeriger Lösung in dünnen glänzenden Blättchen; dampft man die Lösung jedoch zu weit ein, so scheidet es sich in Form einer amorphen Haut ab, welche sich in heifsem Wasser löst und sich leicht in den krystallinischen Zustand überführen läfst. Ueber 100° erwärmt verliert es das Wasser, schmilzt und bildet beim Erkalten eine spröde, glasartige Masse, welche in heifsem Wasser erweicht, aber nur schwer in Lösung geht; aus dieser Lösung scheidet sich dann wieder

das in Blättchen krystallisirende Salz ab. Von Alkohol wird das wasserfreie Salz leichter aufgenommen, als von Wasser. Die Analyse gab folgende Resultate :

I. 0,4414 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,2888 $PbSO_4$, entsprechend 44,70 pC. Blei.

II. 0,2232 Grm. verloren bei 100° 0,0082 an Gewicht, entsprechend 3,67 pC. Wasser.

III. 0,6070 Grm. verloren 0,0232 an Gewicht, entsprechend 3,82 pC. Wasser.

Die Formel $(C_4H_4ClO_2)_2Pb + H_2O$ verlangt 44,61 pC. Blei und 3,87 pC. Wasser.

Kupfersalz $[(C_4H_4ClO_2)_2Cu . Cu(OH)_2]$. — Nach nebenstehender Formel, also in basischem Zustande, erhält man es stets, wenn man Kupfersulfat zu einem Alkalisalz der Monochlorcrotonsäure setzt; es fällt alsdann sofort in Form eines anscheinend amorphen hellblauen Pulvers, welches in Wasser fast unlöslich ist. — Das neutrale Salz kann man dagegen darstellen, wenn man die Säure in der Kälte mit Kupfercarbonat sättigt und nun über Schwefelsäure verdampfen läfst. Es bildet blaue Nadeln, welche aber mit Wasser erwärmt sofort in das basische, amorphe Salz übergehen. Nur das letztere wurde analysirt :

I. 0,3676 Grm. lieferten 0,1466 Cu_2S.

II. 0,3771 Grm. gaben 0,3300 CO_2 und 0,0898 Wasser.

Hieraus ergiebt sich, dafs das Salz genau nach der Formel $[(C_4H_4ClO_2)_2Cu . Cu(OH)_2]$ zusammengesetzt ist.

	Berechnet	Gefunden
Cu	31,71	31,84
C	24,00	23,87
H	2,50	2,61.

Quecksilbersalze. — Das Ammoniumsalz liefert durch Umsetzung mit Quecksilberchlorid beim Abdampfen ein Mercurisalz in Gestalt grofser, dünner, sehr löslicher Blättchen; mit Mercuronitrat erhält man eben so kleinere, schwerer lösliche Blättchen des Mercurosalzes.

Zinksalz. — Wird von Wasser sehr leicht aufgenommen und scheidet sich erst aus höchst concentrirter Lösung in

undeutlich ausgeprägten Krystallen ab; auch in Alkohol löst es sich leicht, und man erhält es aus dieser Lösung in Form einer Gallerte.

Kalksalz [$(C_4H_4ClO_2)_2Ca$]. — Durch Sättigen der Säurelösung mit Calciumcarbonat gewonnen, scheidet es sich aus mäfsig concentrirter Lösung in dicken, meist warzenförmig gruppirten Prismen von mattem Aussehen ab. Die Analyse gab folgende Zahlen :

I. 0,4050 Grm. lieferten 0,1420 $CaCO_3$.
II. 0,4018 Grm. gaben 0,4054 AgCl.
III. 0,4690 Grm. lieferten 0,1670 $CaCO_3$.

	Berechnet für $(C_4H_4ClO_2)Ca$	Gefunden	
Ca	14,33	14,03	14,20
Cl	25,44	24,98.	

Baryumsalz [$(C_4H_4ClO_2)_2Ba$]. — Ist in Wasser leichter löslich als das Kalksalz; es scheidet sich beim Vermischen einer concentrirten Lösung des Ammoniumsalzes der Säure mit Chlorbaryumlösung in dünnen fettglänzenden Blättchen ab und wird in derselben Form beim Sättigen der freien Säure mit Baryumcarbonat erhalten.

0,2866 Grm. gaben 0,1766 $BaSO_4$, entsprechend 36,23 pC. Baryum.
Für die Formel $(C_4H_4ClO_2)_2Ba$ berechnen sich 36,43 pC. Baryum.

Monochlorcrotonsäure-Aethyläther ($C_4H_4ClO_2 . C_2H_5$). — Derselbe wurde dargestellt, indem die alkoholische Lösung der Säure mit trockenem Salzsäuregas gesättigt wurde. Die Flüssigkeit erwärmte sich beim Einleiten des letzteren lebhaft, und es schied sich nach dem Erkalten auf Zusatz von Wasser der gebildete Aether in Form einer in Wasser untersinkenden Flüssigkeit ab. Mit verdünnter Sodalösung gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet zeigt er einen Siedepunkt von 176° und bildet eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehm obstartigem, an die freie Säure erinnerndem Geruch. Es wurden sowohl Kohlenstoff und Wasserstoff, als auch Chlor in demselben bestimmt.

I. 0,4130 Grm. gaben 0,3930 AgCl.
II. 0,5213 Grm. lieferten 0,9146 CO_2 und 0,3078 H_2O.

	Berechnet für $C_4H_4ClO_2 . C_2H_5$	Gefunden
C	48,48	47,85
H	6,06	6,56
Cl	23,90	23,53.

Monochlorcrotonchlorid ($C_4H_4ClO . Cl$).

Das Chlorid der Monochlorcrotonsäure ist auf dem zur Darstellung der Säurechloride gewöhnlichen Wege dargestellt worden. — Phosphorpentachlorid wirkt bei niederer Temperatur auf die trockene Chlorcrotonsäure nicht sofort ein; bringt man aber beide in geeignetem Gewichtsverhältnifs in eine Retorte und leitet die Reaction durch Erwärmen ein, so geht dieselbe sehr glatt von statten. Anfangs entweicht Salzsäure mit Heftigkeit und dann destillirt das gebildete Chlorid zusammen mit dem Phosphoroxychlorid ruhig und vollständig über. Von letzterem ist es, trotz des sehr verschiedenen Siedepunkts, durch Fractioniren nicht zu trennen, durch wiederholtes Destilliren über trockenes Kaliumsalz der Monochlorcrotonsäure gelingt es jedoch, das Phosphoroxychlorid vollständig zu zerstören und das Chlorid völlig rein zu erhalten. Sobald dieses beim Behandeln mit Wasser keine Phosphorsäure mehr lieferte, wurde das Chlor in demselben bestimmt und seine Dampfdichte genommen.

0,3560 Grm. lieferten 0,7280 AgCl, entsprechend 50,59 pC. Chlor.
Die Theorie verlangt 51,07 pC. Chlor.

Die Dampfdichte wurde im Hofmann'schen Dampfdichteapparat im Anilindampf ausgeführt unter folgenden Bedingungen:

$p = 0{,}0358$; $h = 755{,}3$; $h' = 110$; $h' + h'' = 614{,}2$; $t = 18$; $t' = 186$; $V = 55{,}4$.

Hieraus ergiebt sich die Dampfdichte auf Wasserstoff bezogen = 69,14. Die Theorie verlangt 69,50.

Das Monochlorcrotonchlorid bildet eine wasserhelle Flüs-

sigkeit, welche an der Luft reichliche Mengen von Salzsäure ausstöfst und einen scharfen, die Augen stark zu Thränen reizenden Geruch besitzt. Der Siedepunkt liegt bei 142°. Es scheidet beim Aufbewahren in nicht sehr gut verschlossenen Gefäfsen sehr bald Krystalle von Monochlorcrotonsäure ab.

Bei der Darstellung des Chlorcrotonchlorids aus Kaliumsalz der Säure und Phosphoroxychlorid wurde, wenn jenes im Ueberschufs vorhanden, stets eine beträchtliche Menge eines Körpers erhalten, welcher schon im Kühlrohr erstarrte. Er siedete bei 230 bis 240°, ging aber nicht völlig unzersetzt über, sondern spaltete Salzsäure in nicht unbedeutender Menge ab und hinterliefs einen Rückstand von Kohle. Mit dem Chlorid zusammen bildete er eine schmierige Masse und war von diesem trotz des etwa 100° höher liegenden Siedepunkts durch Destillation nicht zu trennen. — Obgleich ich nach den Reactionen annehmen mufste, das Anhydrid unter Händen zu haben, so ist mir doch trotz der zahlreichsten und auf die mannigfachste Weise abgeänderten Versuche nicht gelungen, den Körper im Zustande der Reinheit zu erhalten, so dafs die Frage über die Existenz des Anhydrids noch als eine offene bezeichnet werden mufs.

Monochlorcrotonamid ($C_4H_4ClO . NH_2$).

Läfst man das Monochlorcrotonchlorid langsam in wässeriges Ammoniak fliefsen, so findet eine heftige Erwärmung statt und es scheidet sich, wenn das Ammoniak nicht gar zu verdünnt ist, sofort das Monochlorcrotonamid in Form dünner Blättchen aus, welche einen prachtvollen Perlmutterglanz besitzen. Dasselbe ist in kaltem Wasser nur wenig löslich, leichter in heifsem, läfst sich jedoch nicht ohne bedeutenden Verlust aus Wasser umkrystallisiren, da es sich mit den Dämpfen merklich verflüchtigt. In Alkohol löst es sich leicht, eben so in alkoholhaltigem Aether und scheidet sich daraus

in Form einer strahlig-krystallinischen Masse ab. In reinem Aether ist es nur wenig löslich. Es schmilzt bei 107° und siedet bei 230 bis 240°, ist jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig und verdampft unter der Glocke der Luftpumpe merklich. Die Analyse lieferte folgende Zahlen :

I. 0,3490 Grm. gaben 0,5129 CO_2 und 0,1690 H_2O.

II. 0,4180 Grm. gaben mit Natronkalk geglüht bei der Bestimmung des Chlors im erhaltenen Chlorammonium 0,05028 Stickstoff.

III. 0,2865 Grm. lieferten 0,3450 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
C	40,16	40,06
H	5,02	5,38
Cl	29,70	29,78
N	11,71	12,03.

Hiernach war das Monochlorcrotonamid von der Formel $C_4H_4ClO.NH_2$ in voller Reinheit vorhanden.

Monochlorcrotonnitril (C_4H_4ClN).

Das Monochlorcrotonnitril ist nach dem gewöhnlichen Verfahren aus Monochlorcrotonamid vermittelst Phosphorsäureanhydrid dargestellt worden. Wendet man die von der Theorie gebotenen Verhältnisse an, so erhält man eine nahezu theoretische Ausbeute an Nitril; ist dagegen Phosphorsäureanhydrid im Ueberschufs vorhanden, so wirkt dieses weiter zerstörend, Salzsäure entweicht in Menge und es hinterbleibt ein bedeutender Rückstand von Kohle.

Das so erhaltene Nitril zeigte stets saure Reaction; es wurde mit Aetzkalk geschüttelt, von diesem dann abfiltrirt und rectificirt. Es stellt in reinem Zustande eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar, ist von sehr angenehmem, an Benzonitril erinnerndem, jedoch mehr ätherischem Geruch. Es siedet bei 136°, verdampft aber schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell und einige Tropfen auf ein Uhrglas gebracht sind nach kurzer Zeit verschwunden. Die Analyse ergab folgende Daten :

I. 0,2380 Grm. lieferten 0,3384 AgCl.

II. 0,3225 Grm. gaben 0,5603 CO_2 und 0,1270 H_2O.

III. 0,0358 Grm. wurden zu einer Dampfdichte verwandt, bei welcher folgende Daten beobachtet wurden :

p = 0,0358; h = 764,5; h' = 120; h' + h'' = 675; t = 13,5; t' = 100; V = 83,6.

Die aus diesen Zahlen berechneten Werthe stimmen mit den durch die Theorie für Monochlorcrotonnitril (C_4H_4ClN) verlangten Zahlen hinreichend überein :

	Berechnet	Gefunden
C	47,29	47,38
H	3,94	4,39
Cl	34,98	35,17
Dampfdichte	50,75	50,70.

Monochlorbibrombuttersäure ($C_4H_5ClBr_2O_2$).

Setzt man Brom zu einer Lösung der Monochlorcrotonsäure, so wird es sofort aufgenommen und die Flüssigkeit bleibt farblos, bis ein Molecul Brom auf ein Molecul Säure hinzugefügt ist. Das Brom addirt sich der Säure hinzu und bildet die Monochlorbibrombuttersäure, welche bei der Darstellung Anfangs in Form eines Oels ausfällt, aber bald krystallinisch erstarrt. Sie löst sich in kaltem Wasser ziemlich schwierig, durch heifses wird sie zersetzt. Alkohol dagegen nimmt sie leicht auf und läfst sie beim Verdampfen in Form einer strahlig-krystallinischen Masse zurück; Aether löst sie ungemein leicht. Aus wässeriger Lösung wird sie in Form glasglänzender Prismen erhalten, welche unter der Glocke der Luftpumpe sehr schnell, ohne an Gewicht zu verlieren, matt und porcellanartig werden; sie zeigen einen Schmelzpunkt von 92°, die geringste Menge von Feuchtigkeit veranlafst sie aber bei bedeutend niedrigerer Temperatur flüssig zu werden und unter Wasser liegt der Schmelzpunkt sogar bei 37°. Die Analyse lieferte folgende Zahlen :

I. 0,3210 Grm. gaben 0,5944 AgCl + AgBr; im Chlorstrom geglüht verloren 0,5750 Grm. hiervon 0,0985 an Gewicht.

II. 0,2824 Grm. lieferten 0,5214 AgCl + AgBr; hiervon verloren beim Glühen im Chlorstrom 0,4204 Grm. 0,0720 an Gewicht.

III. 0,2555 Grm. gaben 0,1670 CO_2 und 0,0500 H_2O.

	Berechnet für $C_4H_5ClBr_2O_2$	Gefunden	
C	17,11	17,82	—
H	1,78	2,17	—
Cl	12,65	12,68	12,64
Br	57,04	57,01	56,86.

Die Salze der Monochlorbibrombuttersäure sind gröfstentheils aus wässeriger Lösung schwer darzustellen, da man sie nicht anders als im Vacuum ohne Zersetzung abdampfen kann, und selbst hier werden sie leicht verändert. Man verwendet deshalb zur Darstellung der Salze am Besten eine alkoholische Lösung der Säure. In Wasser scheinen die Salze sämmtlich sehr leicht löslich zu sein, mit Ausnahme des Silber-, Blei- und Mercurosalzes.

Silbersalz ($C_4H_4ClBr_2O_2$, Ag). — Wurde erhalten, indem die Säure in verdünntem Ammoniak gelöst und die neutrale Lösung mit Silbernitrat versetzt wurde. Es bildet einen weifsen, klein krystallinischen Niederschlag, welcher sofort abfiltrirt, von der Mutterlauge abgeprefst und über Schwefelsäure ohne Anwendung von Wärme getrocknet folgende Zahlen gab :

0,4784 Grm. lieferten mit HBr versetzt 0,2308 AgBr, entsprechend 27,71 pC. Silber.

Die Theorie verlangt 27,87 pC. Silber.

Das Salz ist in kaltem Wasser nur wenig löslich, in Ammoniak löst es sich leicht, im trockenen Zustande ist es ziemlich beständig, mit der Mutterlauge längere Zeit in Berührung zersetzt es sich unter Abspaltung von Bromsilber; schneller geht diese Zersetzung beim Erwärmen vor sich.

Bleisalz [$(C_4H_4ClBr_2O_2)_2Pb$]. — Wurde auf ähnliche Weise wie das Silbersalz dargestellt. Es fällt aus concentrirter Lösung in Form von kleinen, meist warzenförmig gruppirten Nadeln, aus verdünnter Lösung scheidet es sich erst nach

einiger Zeit in grösseren Krystallen ab. Die Analyse führte zu folgenden Resultaten :

I. 0,6050 Grm. gaben 0,2305 $PbSO_4$.

II. 0,5586 Grm. lieferten 0,2578 CO_2 und 0,0596 H_2O.

	Berechnet für $(C_4H_4ClBr_2O_2)_2Pb$ *)	Gefunden
C	12,53	12,58
H	1,04	1,18
Pb	27,02	26,02.

Mercurosalz. — Dasselbe wird aus der mäfsig concentrirten Lösung des Ammoniaksalzes in Form weifser Nadeln gefällt.

Sämmtliche Salze der Monochlorbibrombuttersäure erleiden beim Kochen mit Wasser Zersetzung, es bildet sich ein Bromid, Kohlensäure spaltet sich ab, und ein in Wasser nicht lösliches, auf Lackmuspapier nicht reagirendes Oel geht mit den Wasserdämpfen über. Dasselbe besitzt einen eigenthümlichen, an Phosgengas erinnernden Geruch und zersetzt sich in Wasser theilweise unter Abspaltung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure, vom Wasser getrennt und über Chlorcalcium getrocknet läfst es sich nicht ohne Zersetzung destilliren. Brom nimmt es begierig auf. Die Analysen desselben führten zu keinem befriedigenden Resultate, es läfst sich aber wohl annehmen, dafs nach Abspaltung des Bromids und der Kohlensäure aus der Monochlorbibrombuttersäure zunächst der Rest als Monochlormonobrompropylen auftritt, sich aber in Gegenwart von Wasser unter Bildung verschiedener Producte weiter zerlegt. — Die Art der Zersetzung scheint bei den verschiedenen Salzen genau dieselbe zu sein, das Silber-, Blei- und Natriumsalz zeigten wenigstens ein gleiches Verhalten.

*) In den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft **5**, 471 ist das Salz in Folge der obigen Bleibestimmung mit der Formel $(C_4H_4ClBr_2O_2)_2Pb + H_2O$ belegt worden; die für Kohlenstoff und Wasserstoff erhaltenen Zahlen beweisen aber zur Genüge, dafs kein Krystallwasser vorhanden.

Auch die freie Säure verhält sich beim Kochen mit Wasser genau wie ihre Salze.

Unterwirft man dieselbe der trockenen Destillation, so spaltet sich zunächst etwas freies Brom ab, dann entweicht Bromwasserstoffsäure in Menge, und es geht eine gut krystallisirende Säure vermischt mit einem gelblichen nicht krystallisationsfähigen Producte über, während sich Kohle in der Retorte ausscheidet. Die gut krystallisirende Säure erwies sich nach dem Umkrystallisiren aus Wasser als regenerirte Monochlorcrotonsäure.

Behandelt man die Monochlorbibrombuttersäure mit Zink und Salzsäure, so wird das Brom wieder herausgenommen, aber nicht durch Wasserstoff ersetzt; man erhält wieder die Monochlorcrotonsäure.

Da bei der Behandlung der Trichlorcrotonsäure mit nascirendem Wasserstoff ein Chloratom hartnäckig in der Säure zurückgehalten wird, so lag es nahe, zu versuchen, ob das Crotonchloral unter gleichen Bedingungen sich ähnlich verhalten würde. Es wurde deshalb sowohl mit Zink und Salzsäure, als auch mit Zinkstaub und Wasser digerirt, lieferte indefs ein weniger gutes Resultat, als die Säure. Es scheint sich zwar auch hier vorzugsweise zunächst Monochlorcrotonaldehyd zu bilden, es entsteht aber gleichzeitig eine beträchtliche Menge Crotonaldehyd, welcher sich durch Destillation nicht von jenem trennen läfst. Ich habe, indem ich das bei 130 bis 140° übergehende Product wiederholt fractionirte und der Analyse unterwarf, Zahlen erhalten, welche nahezu auf die Zusammensetzung des Monochlorcrotonaldehyds hinweisen, konnte diesen aber noch nicht in voller Reinheit erhalten.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck.

14) Ueber einige Derivate der Dioxybenzoësäure;

von *L. Barth* und *C. Senhofer*.

(Eingelaufen den 9. Juli 1872.)

In unserer letzten Abhandlung (diese Annalen **159**, 217) haben wir erwähnt, dafs durch trockene Destillation aus der Dioxybenzoësäure ein gelber krystallinischer Körper erhalten werde, über dessen Formel wir damals nichts aussagen konnten, weil die kleine zu Gebote stehende Quantität eine eingehendere Untersuchung nicht gestattete.

In derselben Mittheilung erwähnten wir auch, dafs die Dioxybenzoësäure eine charakteristische Reaction beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zeige, worin sie mit rother Farbe in Lösung gehe, aus welcher dann Wasser einen schönen grünen Körper fälle.

Schon damals sprachen wir die Vermuthung aus, beide Substanzen möchten identisch sein. Diese Vermuthung hat sich bei näherer Untersuchung bestätigt und es wurde auf diese Weise möglich, einigermafsen hinreichende Quantitäten des Körpers zu sammeln.

Zu seiner Darstellung verfuhren wir folgendermafsen: circa 20 Grm. Dioxybenzoësäure wurden mit der vierfachen Quantität englischer Schwefelsäure übergossen und eine Stunde lang auf 120 bis 140° erhitzt.

Die Masse färbte sich dabei dunkel blutroth und wurde nach dem Erkalten breiartig.

Nach dem Hinzubringen von Wasser scheidet sich ein dunkelgrünes Pulver ab, das sich, so lange die Flüssigkeit

sauer ist, leicht durch Decantiren auswaschen läfst. Später, wenn das Waschwasser kaum mehr sauer reagirt, setzt sich der Niederschlag sehr schwierig zu Boden, und um diesen Zweck zu erreichen ist es vortheilhaft, etwas Salzsäure zuzufügen. Wenn die Masse so ausgewaschen ist, dafs sie keine Schwefelsäurereaction mehr zeigt, bringt man sie auf ein Filter und trocknet sie an der Luft. Die getrocknete grüne Masse wird nun in Alkohol gelöst, wozu grofse Mengen des Lösungsmittels erforderlich sind und aus dieser Lösung durch Wasser in gelbgrünen Flocken gefällt. Diese werden auf einem Filter gesammelt, nochmals in Alkohol gelöst und mit Thierkohle gekocht.

Hierbei bleibt sehr wenig einer amorphen schwarzen Substanz, von deren Analyse man wegen zu geringer Menge absehen mufste, bei der Kohle.

Aus der gelben Lösung wird der Körper nunmehr durch Wasser rein gelb, in flockig-krystallinischem Zustande ausgeschieden.

Die Ausbeute an roher Substanz betrug circa 90 pC., die an gereinigter circa 50 pC. der verwendeten Säure. Nach dem Trocknen bei 150 bis 160° analysirt gab er folgende Zahlen *) :

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	61,90	61,81	61,99	62,11	62,00
H	3,40	3,30	3,31	3,00	2,91

die lufttrockene Substanz verlor getrocknet :

H_2O	11,82	11,51	11,90.

Der so erhaltene Körper erwies sich in allen Eigenschaften vollkommen identisch mit dem durch trockene Destillation aus Dioxybenzoësäure erzeugten. Beide schmelzen noch nicht bei 320°, geben dieselben Zahlen bei der Analyse (III. ist mit

*) Der Körper ist äufserst schwierig zu verbrennen, die Analysen mufsten daher mit besonderer Sorgfalt ausgeführt werden.

einer durch Destillation erhaltenen Substanz ausgeführt), lösen sich schwierig in Alkohol, noch schwieriger in Aether und Benzol oder Toluol, fast gar nicht in Wasser, nicht in Schwefelkohlenstoff, verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure, am leichtesten noch in Eisessig, aus welcher Lösung sie durch Wasser mit einem Stich in's Grüne gefällt werden.

Die für die trockene Substanz erhaltenen Zahlen stimmen nun am Besten mit der Formel $C_7H_4O_3$ und scheinen auf ein Anhydrid zu deuten, das durch Verlust von 1 Mol. Wasser aus Dioxybenzoësäure entstanden war :

$$C_7H_6O_4 = H_2O + C_7H_4O_3.$$

War diefs der Fall, so mufste beim Erhitzen mit Wasser oder Alkalien bei gewöhnlichem oder verstärktem Drucke wieder Dioxybenzoësäure regenerirt werden.

Diefs geschah nun unter keiner Bedingung.

Mit Wasser gekocht oder in Röhren eingeschmolzen und bis 300° erhitzt, fand keine Einwirkung statt. Mit concentrirter Kalilauge unter denselben Verhältnissen zusammengebracht erfolgte ebenfalls keine Rückbildung von Dioxybenzoësäure, sondern höchstens Braunwerden der Lösung mit beginnender tiefer greifender Zersetzung.

Daraus glaubten wir mit Wahrscheinlichkeit auf eine Vergröfserung des Moleculs schliefsen zu dürfen, und mit Rücksicht auf die bemerkenswerthe Arbeit von Jaffé *) schien es nicht unwahrscheinlich, dafs hier ein ähnlicher Vorgang, wie bei der Bildung von Rufigallussäure aus Gallussäure beim Erhitzen derselben mit Schwefelsäure stattgefunden habe.

---

*) Liebermann und Chojnacki haben durch eine ähnliche, wenn auch nicht so einfache Reaction aus Opiansäure Rufiopin, ein Derivat des Anthracens, nebenbei bemerkt isomer mit unserem Körper, dargestellt. Wir erhielten von dieser schönen Arbeit erst Kenntnifs, als wir unsere Untersuchung beinahe beendigt hatten.

Die Frage, ob unser Körper noch ein Benzol- oder vielleicht ein Anthracenderivat sei, wurde am Finfachsten durch Destillation desselben über erhitzten Zinkstaub einer Entscheidung zugeführt.

Mischt man den gelben Körper mit Zinkstaub und erhitzt das Gemische, während man noch reinen Zinkstaub vorlegt, in einer Verbrennungsröhre im Kohlensäurestrome zum schwachen Rothglühen, so bemerkt man bald die Bildung eines krystallinischen Sublimats, das sich zwar, weil ein Theil der Substanz verkohlt, in nicht allzugrofser Menge bildet, aber nach dem Reinigen und Umkrystallisiren aus Benzol alle Eigenschaften des Anthracens zeigt.

Die Substanz krystallisirte in glänzenden Blättchen, ihre Lösung in Benzol läfst die bekannte blauviolette Fluorescenz deutlich hervortreten. Der Schmelzpunkt des gereinigten Kohlenwasserstoffs lag bei 210 bis 211°.

Mit Pikrinsäurelösung zusammengebracht erhielt man die charakteristische, in rothen Nadeln anschiefsende Pikrinsäureverbindung.

Durch Kochen mit Chromsäure und nachheriges Ausfällen mit Wasser wurde er in eine in langen weifsen Nadeln krystallisirende Verbindung übergeführt, die bei 277 bis 278° schmolz (Anthrachinon).

Die letztere mit Schwefelsäure erwärmt und die entstandene Sulfosäure mit Kali verschmolzen, zeigte bald die charakteristische Blaufärbung der Alizarinschmelze, und aus der mit Säure abgesättigten Lösung derselben liefs sich Alizarin mit allen charakteristischen Eigenschaften abscheiden. Eine Elementaranalyse hielten wir bei der so scharf zutreffenden Reaction für überflüssig.

Es ist somit kein Zweifel, dafs unser Körper ein Anthracenderivat ist und dafs seine Bildung ganz analog der Bildung von Rufigallussäure verläuft, indem zwei Molecule Dioxyben-

zoësäure unter Verlust von zwei Moleculen Wasser zu einem Tetraoxyanthrachinon zusammentreten.

Der chinonartige Charakter unserer Substanz scheint uns durch die Art der Bildung, ihre Schwerlöslichkeit, die intensive Farbe derselben, den chinonartigen Geruch beim Erhitzen genügend festgestellt.

Eine Ueberführung in das entsprechende Hydrochinon gelang jedoch nicht. Mit Natriumamalgam tagelang zusammengestellt entfärbte sich die Lösung der Substanz nicht und Säuren fällten sie aus derselben unverändert, wenn auch mit etwas dunklerer Farbe, die jedoch nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol wieder in ein reines Gelb überging.

Wir nennen den Körper, um an seine Beziehung zum Anthracen, seine goldgelbe Farbe und seine chinonartige Constitution zu erinnern, *Anthrachryson*.

Seine Bildung erfolgt also nach der Gleichung :

$$2\,(C_7H_6O_4) = 2\,H_2O + C_{14}H_8O_6.$$

Die analytischen Daten stimmen mit dieser Annahme befriedigend überein :

	$C_{14}H_8O_6$	Mittel der Versuche
C	61,76	61,96
H	2,94	3,18.

Lufttrocken enthält er 2 Molecule Krystallwasser :

	$C_{14}H_8O_6 + 2\,H_2O$	Gefunden im Mittel der Versuche *)
H_2O	11,69	11,74.

Der Körper vereinigt sich mit Basen zu salzartigen Verbindungen, von denen zur Controle das Barytsalz analysirt wurde.

*) Diese Zahlen beziehen sich auf Präparate, die mehrere Wochen an trockener Luft gelegen hatten. Bei anderen Wasserbestimmungen lufttrockener Substanz, zwischen deren Darstellung und Analyse nur wenige Tage vergangen waren, wurden etwas höhere Zahlen gefunden : $H_2O = 13{,}7$; 13,6; 13,4. Die Formel $C_{14}H_8O_6 + 2^1/_2 H_2O$ verlangt 14,19 pC.

Erhitzt man denselben mit frisch gefälltem kohlensaurem Baryt und viel Wasser, filtrirt und läfst stehen, so scheidet sich die Barytverbindung in dunkelrothen krystallinischen Flocken aus, die bei 160⁰ getrocknet folgende Zusammensetzung zeigten :

	Gefunden	$C_{14}H_7baO_6$ *)
C	49,23	49,48
H	2,42	2,06
Ba	20,40	20,18.

Die lufttrockene Substanz verlor bei 160⁰ getrocknet 22,79 pC. Wasser; für $C_{14}H_7baO_6 + 5^1/_2 H_2O$ berechnen sich 22,58 pC.

Erhitzt man Anthrachryson mit Barytwasser, mit der Vorsicht, keinen Ueberschufs von Baryt anzuwenden, so erhält man nach dem Filtriren und Einengen halbzolllange, dunkelroth gefärbte Nadeln, in Wasser schwer löslich, die nach dem Trocknen bei 160⁰ sich ebenfalls nach obiger Formel zusammengesetzt zeigten.

Ba gefunden : 22,34 pC.

Die wässerige Lösung dieser Verbindung wird schon durch freie Kohlensäure zersetzt.

Ein baryumreicheres Salz erhielt man durch Versetzen des Ammoniumsalzes mit Chlorbaryum. Nach und nach scheiden sich dunkelrothe Nadeln ab, der vorigen Verbindung sehr ähnlich. Die Analyse der bei 160⁰ getrockneten Substanz ergab :

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_6BaO_6$
Ba	34,53	33,66.

Kalksalz. — Aus ammoniakalischer Lösung des Anthrachrysons erhält man durch Chlorcalcium einen hellrothen Niederschlag, in Wasser unlöslich, unter dem Mikroscope als kurze Nadeln sich zeigend.

Magnesiumsalz, wie das vorige bereitet, ist ein amorpher rother Niederschlag, fast unlöslich in Wasser.

---

*) ba = 68,5.

Thonerdesalz, auf gleiche Weise dargestellt, ist der vorigen Verbindung sehr ähnlich.

Kupfersalz; braune, amorphe, in Wasser unlösliche Masse.

Silbersalz, wie das Kupfersalz.

Durch schmelzendes Kali wird das Anthrachryson leicht angegriffen. Die Anfangs rothe Farbe verwandelt sich in ein schmutziges Braun. Nach dem Ansäuern und Filtriren nimmt Aether aus dem Filtrate eine braune humusartige Substanz auf, in der sich einzelne Krystallansätze zeigen, die aber in zu geringer Menge vorhanden waren, um damit eine eingehendere Untersuchung ausführen zu können.

Auf dem Filter blieb ebenfalls eine humusartige, in Wasser unlösliche Substanz.

Färbeversuche mit Anthrachryson ergaben auf mit Eisensalzen gebeizten Zeugen eine bräunliche Nuance. Bei Anwendung von Alaun als Beize wurde dagegen eine hübsche rothe Farbe erzielt, den Krappfarben ähnlich, aber matter.

Monobromdioxybenzoësäure. — In unserer früher citirten Arbeit haben wir eine Tribromdioxybenzoësäure beschrieben, erhalten durch directes Zusammenreiben der freien Dioxysäure mit überschüssigem Brom, und dabei erwähnt, dafs sich als Nebenproduct eine bromärmere Säure bildet, die wir nicht isoliren konnten.

Wir haben nun gefunden, dafs sich sehr leicht und rein eine Monobromdioxybenzoësäure darstellen läfst nach der Gleichung :

$$C_7H_6O_4 + 2\,Br = C_7H_5BrO_4 + HBr.$$

Man löst Dioxybenzoësäure in nicht zu wenig kaltem Wasser und fügt die durch obige Gleichung gegebene Brommenge, ebenfalls in kaltem Wasser vollkommen gelöst, langsam hinzu. Die Farbe des Broms verschwindet augenblicklich,

die Flüssigkeit erwärmt sich hierbei nicht und wenn alles Bromwasser zugesetzt ist so hat man eine farblose Lösung, die man sofort auf dem Wasserbade zur Trockne bringt, um den gebildeten Bromwasserstoff zu verjagen. Die rückständige wenig gefärbte Masse nimmt man in warmem Wasser auf und läfst krystallisiren. Nach dem Auskühlen scheiden sich fast zolllange verwachsene Nadeln aus, welche schon ganz reine Monobromdioxybenzoësäure sind. Die Säure schmilzt bei 253°. Ihre Lösung wird von Eisenchlorid gelbbräunlich gefärbt und giebt mit Bleizucker versetzt keine Fällung. Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt färbt sie sich intensiv roth, auf Zusatz von Wasser scheiden sich gelbgrüne Flocken ab, identisch mit Anthrachryson. Eine Lösung der Säure mit Kalilauge versetzt färbt sich nicht. Die lufttrockene Substanz verlor bei 120° getrocknet 7,04 pC. Krystallwasser.

Die getrocknete Säure gab bei der Analyse :

	Gefunden	$C_7H_5BrO_4$
C	36,32	36,06
H	2,30	2,14
Br	34,22	34,33,

die krystallisirte hält ein Molecul Wasser :

	Gefunden	$C_7H_5BrO_4 + H_2O$
H_2O	7,04	7,17.

Silbersalz. — Sättigt man die freie Säure mit Ammoniak und fügt zu der vom überschüssigen Ammoniak befreiten Lösung salpetersaures Silber, so fällt ein gelblicher amorpher Niederschlag, der am Lichte schnell dunkler wird und lufttrocken nach der Formel $C_7H_2Ag_3BrO_4$ zusammengesetzt ist, also auch die beiden Hydroxylwasserstoffe durch Silber ersetzt enthält :

	Gefunden	$C_7H_2Ag_3BrO_4$
C	15,07	15,16
H	0,66	0,36
Ag	58,42	58,66
Br	14,48	14,44.

Barytsalz, erhalten durch Sättigen der freien Säure mit kohlensaurem Baryt und Verdunstenlassen der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in langen Nadeln.

Kupfersalz. — Sättigt man eine sehr verdünnte Lösung der freien Säure mit Kupferhydroxyd in der Siedehitze und filtrirt schnell, so fällt nach dem Auskühlen ein hellgrünes Salz in körnigen Drusen, das unter dem Mikroscope concentrisch gruppirte, scharf ausgebildete Prismen erkennen läfst, die in heifsem Wasser schwer, in kaltem so zu sagen unlöslich sind.

Das Salz krystallisirt mit vier Moleculen Krystallwasser, die bei 120° entweichen. Dabei ändert es seine Farbe von Grün in Braun. Nach dem Lösen des getrockneten Salzes in heifsem Wasser wird es aber wieder in den ursprünglichen grünen Krystallen erhalten.

Die Analyse der getrockneten Verbindung gab :

	Gefunden	$C_7H_4cuBrO_4$ *)
Cu	12,50	12,02.

Die lufttrockene Substanz verlor :

	Gefunden	$C_7H_4cuBrO_4 + 4H_2O$
H_2O	21,31	21,45.

Kalisalz. — Versetzt man eine Lösung der freien Säure mit kohlensaurem Kali jedoch so, dafs noch ungesättigte Säure vorhanden ist, schüttelt um letztere zu entfernen mit Aether und läfst die Lösung des so erhaltenen Kalisalzes verdunsten, so erhält man gut ausgebildete nadelförmige Krystalle, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Aus der Monobromdioxybenzoësäure mufste durch Erhitzen mit Kali eine Trioxybenzoësäure, also Gallussäure oder eine Isomere entstehen. Da der Versuch nicht ohne Interesse war, haben wir denselben ausgeführt.

*) cu = 31,7.

Etwa 20 Grm. Monobromsäure wurden mit überschüssigem Kali in der Silberschale erhitzt. Die Reaction vollzieht sich sehr leicht und in sehr kurzer Zeit, die Temperatur beträgt kaum 200°.

Nach dem Absättigen der Schmelze mit Schwefelsäure, Ausziehen der Lösung mit Aether und Abdestilliren desselben hinterbleiben bräunliche Krystalle, die in Wasser aufgenommen werden, worin sie sich leicht lösen. Man versetzt mit Bleizucker, wodurch ein gelbliches Bleisalz gefällt wird, das nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff und Einengen des Filtrats Krystalle vom Ansehen der Gallussäure lieferte. Durch Pressen und mehrfaches Umkrystallisiren gereinigt, zeigten sie genau den Schmelzpunkt der Gallussäure und dieselben qualitativen Reactionen. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure erhielt man daraus Rufigallussäure. Durch Kochen einer Lösung der Substanz mit doppelt-kohlensaurem Kalk färbt sich die Flüssigkeit nach dem Erkalten blau, ganz in derselben Weise, wie es auch Gallussäure thut. Mit Eisenchlorid gab die wässerige Lösung eine tief blauschwarze Färbung, vollkommen mit der unter gleichen Umständen aus Gallussäure erhaltenen identisch.

Sie krystallisirt mit einem Molecül Krystallwasser, wie die Gallussäure auch und gab bei der Elementaranalyse:

	Gefunden	$C_7H_6O_5$
C	49,78	49,41
H	3,77	3,53.

Die lufttrockene Substanz verlor nach dem Trocknen bei 120°:

	Gefunden	$C_7H_6O_5 + H_2O$
H_2O	9,31	9,57.

Es kann somit kein Zweifel darüber bestehen, dafs dieselbe mit Gallussäure identisch ist.

Die vom gallussauren Blei abfiltrirte Flüssigkeit gab nach dem Entbleien Krystalle, die sich als Dioxybenzoësäure erwiesen. Ihre Menge ist beträchtlicher als die der erhaltenen

Gallussäure. Es wird also ein grofser Theil der bromirten Säure wieder in die ursprüngliche Substanz zurück verwandelt, eine Beobachtung die schon öfters gemacht wurde und für die wir weiter unten noch ein Beispiel anführen wollen.

Die Gallussäure ist bisher künstlich aus Dijodsalicylsäure und aus Monobromprotocatechusäure erhalten worden.

Nimmt man in der Salicylsäure die Stellung der Carboxyl- und Hydroxylgruppe zu 1, 2 *), in der Protocatechusäure zu 1, 3, 4, so ergeben sich für die Gallussäure nur zwei Constitutionsformeln :

1, 2, 3, 4 oder 1, 3, 4, 6.

Wenn man nun bedenkt, dafs in der Disulfobenzoësäure, also auch in der daraus entstehenden Dioxybenzoësäure, eine SHO_3-Gruppe, resp. ein Hydroxyl die Stellung 3 einnimmt, was sich durch die Umwandlung der Disulfobenzoësäure in Isophtalsäure beim Schmelzen mit ameisensaurem Natron ergiebt **), so können in der Dioxybenzoësäure nur folgende relative Stellungen der Carboxylgruppe zu den Hydroxylen angenommen werden :

1, 2, 3 oder 1, 3, 6.

Von den sechs möglichen Stellungen sind nämlich 1, 2, 4 und 1, 3, 4 als der Ascher'schen Säure und der Protocatechusäure angehörend von vornherein ausgeschlossen. 1, 2, 6 scheint nicht gerechtfertigt wegen der Bildung von Isophtal-

---

*) Die Carboxylgruppe an der Stelle 1 gedacht.

**) Die Schlufsfolgerungen von v. Richter (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 459 u. 553 und 5, 422) sind bei dieser Zusammenstellung nicht berücksichtigt. Da sie eine vollständige Aenderung aller bisherigen Ansichten über die relative Stellung der substituirenden Atome oder Atomgruppen im Benzolkerne bewirken würden und bei manchen Reactionen Umsetzungen, resp. Ortsveränderungen innerhalb des Moleculs annehmen, so scheint es wohl gerechtfertigt, einstweilen weitere bestätigende Versuche hierüber abzuwarten.

säure *). 1, 3, 5 endlich widerspricht der Bildung von Gallussäure.

Wir haben mehrere Versuche angestellt, um uns mit Sicherheit für die eine oder die andere Formel aussprechen zu können, zu vollständiger Gewifsheit sind wir jedoch nicht gelangt.

Wir werden später darauf zurückkommen, warum von diesen möglichen beiden Stellungen die zweite als wahrscheinlicher angenommen werden kann.

Bei dieser Gelegenheit wollen wir auch noch eines Versuches Erwähnung thun, den wir angestellt haben, um von der Tribromdioxybenzoësäure zu einem hydroxylreicheren Derivate zu gelangen.

Schmilzt man die dreifach-gebromte Säure mit Kali im Ueberschufs, bis das starke Schäumen aufgehört hat und die Masse gelbbräunlich geworden ist und löst dann die erkaltete Schmelze in verdünnter Schwefelsäure, so nimmt Aether daraus einen krystallisirten Körper auf, der nach dem Reinigen und Umkrystallisiren sich als Dioxybenzoësäure erweist.

Die getrocknete Substanz gab bei der Verbrennung :

C 54,43

H 4,10.

Auch die qualitativen Reactionen, speciell die Bildung des grünen Körpers beim Behandeln mit Schwefelsäure und Wasser trafen vollständig zu. Als Nebenproduct in sehr geringen Mengen und hartnäckig der Dioxybenzoësäure anhaftend, bildet sich noch eine Substanz, welche durch Eisenchlorid vorübergehend grün gefärbt wird. Die Reaction verläuft also in diesem Falle auch unter Rücksubstitution von Wasserstoff statt

---

*) Auch die Bildung eines Anthracenderivats durch Wasserverlust wäre bei dieser Stellung schwer erklärlich.

Brom und ohne Bildung höher hydroxylirter Producte, wie diefs schon z. B. in einem dem vorliegenden ganz ähnlichen Falle, beim Schmelzen von Dibromgallusäure mit Kali von Hlasiwetz nachgewiesen wurde.

Diäthyldioxybenzoësäure. — Schliefst man dioxybenzoësaures Aethyl mit den berechneten Mengen Aetzkali und Jodäthyl und etwas Alkohol in Röhren ein und erhitzt durch einige Stunden auf 130°, so findet man nach Beendigung der Reaction in denselben viel Jodkalium ausgeschieden. Die Flüssigkeit reagirt schwach sauer. Man verdünnt mit Wasser, schüttelt wiederholt mit Aether und erhält nach dem Verdunsten des Aethers ein Oel, diäthyldioxybenzoësaures Aethyl, das mit Kali gekocht sich gröfstentheils löst. Säuert man diese Lösung mit Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether, so hinterläfst der letztere eine ölige Flüssigkeit, die bald krystallinisch erstarrt und nach dem Umkrystallisiren aus Wasser in schönen nadelförmigen Prismen erhalten wird.

Sie sind wasserfrei und schmelzen bei 87 bis 88°.

Bei der Analyse gaben sie folgende Zahlen :

	Gefunden	$C_{11}H_{14}O_4$
C	62,92	62,86
H	6,76	6,67.

Die Säure mit kohlensaurem Baryt gekocht liefert ein Barytsalz, das bei 120° getrocknet folgende Zusammensetzung zeigte :

	Gefunden	$C_{11}H_{13}baO_4$
C	47,10	47,57
H	5,01	4,68
Ba	24,57	24,68.

Das lufttrockene Salz enthält wahrscheinlich ein Molecul Krystallwasser, dessen Bestimmung jedoch etwas zu niedrig ausfiel, da dasselbe unter der Luftpumpe eingedampft war.

Wir hatten die Aethersäure vornehmlich deswegen dargestellt, um vielleicht durch trockene Destillation daraus ein

Diäthoxylbenzol zu erhalten, das dann durch Kali oder Jodwasserstoff in das entsprechende zweiatomige Phenol konnte umgewandelt werden. Es war nämlich möglich, dafs dabei keine Condensation und Bildung eines Anthracenderivats statthaben würde.

Mischt man die Aethersäure mit überschüssigem Kalk und erhitzt, so geht Wasser über, es entwickeln sich scharf aromatisch riechende Dämpfe und es destillirt ein Oel, das nach dem Rectificiren, ohne scharf markirte Zwischenstufen zu zeigen, zwischen 205 und 260° überging. Bei der Verbrennung ergab es einen etwas höheren Kohlenstoffgehalt, als ein Diäthoxylbenzol verlangt und war demgemäfs sicher ein Gemische, das durch fractionirte Destillation nicht in seine Bestandtheile zerlegt werden konnte, weil die Ausbeute an demselben keine sehr beträchtliche war.

Weder durch Erhitzen mit Kali noch durch Behandlung mit Jodwasserstoff bei gewöhnlichem oder verstärktem Drucke liefs sich daraus ein Dihydroxylbenzol, Hydrochinon, Brenzcatechin oder Resorcin abscheiden.

Bei der Behandlung mit Jodwasserstoff erhielt man eine harzige Masse, die in Alkalien gelöst einen äufserst starken in gröfster Verdünnung noch deutlich bemerkbaren Dichroïsmus (grün im auffallenden, gelbroth im durchfallenden Lichte) besafs *).

Wir haben nun zum Vergleiche den Diäthyläther des Resorcins synthetisch dargestellt, indem wir in bekannter Weise Resorcin, Kali und Jodäthyl auf einander wirken liefsen und das erhaltene Product nach dem Reinigen destillirten. Wir erhielten so ein Oel vom Siedepunkte 251°, das keine

*) Ein Harz von ganz ähnlichen Eigenschaften, speciell denselben prachtvollen Dichroïsmus zeigend, erhielt der Eine von uns beim Behandeln von Resorcin mit Wasserstoffsäuren unter erhöhtem Drucke, worüber seiner Zeit berichtet werden soll.

Farbenreaction mit Eisenchlorid mehr lieferte und bei der Verbrennung folgende Zahlen gab :

	Gefunden	$C_{10}H_{14}O_2$
C	72,00	72,29
H	8,44	8,43.

Dieses Diäthylresorcin läfst sich nun auch weder durch Erhitzen mit Kali, noch durch Jodwasserstoff in Resorcin zurückverwandeln, wohl aber bildete sich im letzteren Falle wieder der schon erwähnte harzige Körper, der in alkalischer Lösung den beschriebenen Dichroïsmus zeigte.

War uns demnach die Darstellung eines Dihydroxylbenzols in reinem Zustande aus unserer Säure nicht gelungen, so deuten doch die erhaltenen Resultate darauf hin, dafs dasselbe, falls nicht weitere Umsetzung eingetreten wäre, höchst wahrscheinlich Resorcin sein mufste.

Die beiden Hydroxyle würden demnach in der Dioxybenzoësäure die Stellung 1, 4 (resp. 2, 5 oder 3, 6) einnehmen und dieser kann nur eine einzige Säure von der Formel $C_7H_6O_4$ entsprechen. Deshalb haben wir auch, wie schon früher erwähnt, für die Dioxybenzoësäure die Anordnung 1, 3, 6 als die wahrscheinlichste angenommen.

Die Parastellung der Hydroxyle in derselben scheint aber auch noch aus einem anderen Grunde gefolgert werden zu können.

Die Dioxybenzoësäuren (mit Ausnahme der unserigen) liefern, so weit die bisherigen Erfahrungen reichen, leicht unter Kohlensäureabspaltung Brenzcatechin oder Hydrochinon und geben keine Condensationsproducte. Auch Hypogallussäure, wenn sie überhaupt existirt, erzeugt kein Rufiopin, sondern nur die Muttersubstanz derselben, die Opiansäure, die noch Methylgruppen und eine Aldehydgruppe enthält. Protocatechusäure mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt liefert ebenfalls kein Condensationsproduct, wie wir uns durch besondere Versuche überzeugt haben.

Das von dem der übrigen Isomeren $C_7H_6O_4$ abweichende Verhalten der Dioxybenzoësäure scheint demnach von der Stellung der Hydroxyle abzuhängen, die wie gesagt nur für eine einzige Verbindung von der gegebenen Formel die Parastellung sein kann.

Andere Versuche, die Constitution der Dioxybenzoësäure mit Sicherheit festzustellen, ergaben keine befriedigenden Resultate.

Zunächst versuchten wir, ob nicht aus der einfach-gebromten Säure ein gebromtes Dihydroxylbenzol zu erhalten sei, indem vielleicht durch den Einflufs des Broms die Condensation verhindert werden konnte.

Erhitzt man die gebromte Säure mit Aetzkalk, so tritt vollständige Zerstörung der Substanz ein und es konnte keine Spur eines Destillationsproductes erhalten werden.

Beim Erhitzen für sich erhält man ein krystallinisches gelb gefärbtes Destillat, das nicht unbedeutende Mengen von Anthrachryson enthielt, daneben etwas unveränderte bromirte Säure und etwas regenerirte Dioxybenzoësäure.

Bei der Darstellung von Dioxybenzoësäure aus Disulfobenzoësäure hatten wir bemerkt, dafs ein Schwefelsäurerest schon beim Kochen mit concentrirter Kalilauge ausgelöst werde. Wir versuchten deshalb, die so erzeugte Monosulfooxybenzoësäure unbekannter Constitution zu isoliren und durch die Meyer'sche Reaction eine Oxyphtalsäure daraus zu erhalten, die dann weitere Anhaltspunkte zur Feststellung der gegenseitigen Lage der substituirenden Reste hätte geben können.

Eine Reindarstellung der Sulfosäure scheiterte an der grofsen Unbeständigkeit derselben.

Aus dem Bleisalze mit aller Sorgfalt abgeschieden, hielt sie hartnäckig noch bedeutende Quantitäten Asche zurück und

selbst beim Concentriren ihrer Lösung im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur zersetzte sie sich fortwährend unter Freiwerden von Schwefelsäure.

Das Kali- (oder Barytsalz-)salz derselben mit ameisensaurem Natron verschmolzen lieferte keine nachweisbare Menge einer krystallisirten Substanz.

Endlich haben wir noch den schon in unserer ersten Abhandlung erwähnten Versuch, aus Disulfobenzoësäure und ameisensaurem Natron eine Tricarbonsäure zu erzeugen, in mehrfacher Abänderung wiederholt, ohne jedoch ein besseres Resultat als früher zu erzielen. Stets war das Product der Reaction Isophtalsäure.

Ein etwas niedrigerer Schmelzpunkt, den wir an derselben einigemale fanden, bewog uns zu neuen Analysen.

Wir erhielten :

	Gefunden	$C_7H_6O_4$
C	57,71	57,83
H	3,87	3,61.

Der Körper war also Isophtalsäure. Vielleicht bildet sich auch eine geringe Menge Phtalsäure, die den Schmelzpunkt etwas herabdrücken konnte, ohne die analytischen Daten zu beeinflussen.

Nachweisbar ist sie in dem Reactionsproducte nicht, ebensowenig wie Benzoësäure.

Durch Spuren einer möglicher Weise dennoch entstandenen Tricarbonsäure würde allerdings die Schärfe der Zahlen auch nicht sonderlich beeinträchtigt. Die Gegenwart einer solchen konnte aber, wie gesagt, nicht constatirt werden und die Reaction mufs daher für das vorgesteckte Ziel als nicht entsprechend bezeichnet werden.

Innsbruck, im Juni 1872.

15) Ueber Toluoldisulfosäure und einige Abkömmlinge derselben;

von *C. Senhofer.*

Ein Gemisch von wasserfreier Phosphorsäure mit Vitriolöl oder mit dem erst übergehenden breiigen Destillate des Vitriolöls hat sich als ein passendes Mittel erwiesen, um unter erhöhtem Druck zweimal die Gruppe SHO_3 in das Molecul der Benzoësäure einzuführen. Es schien daher von Interesse, festzustellen, ob dieses Verfahren einer weiteren und allgemeineren Anwendung fähig sei, und gestatte, den Schwefelsäurerest auch bei solchen Körpern zwei- oder mehrmals zu substituiren, bei welchen diefs durch die bis jetzt üblichen Methoden nicht gelungen war.

Ein Versuch, durch das eben angegebene Verfahren Phenol in eine Trisulfosäure überzuführen, ergab ein negatives Resultat. Bei einer Temperatur von 180° war schon eine weitgehende Zersetzung und Verkohlung des Phenols, so wie massenhafte Bildung flüssiger schwefliger Säure eingetreten. Wurde die Temperatur unterhalb 180° gehalten, so bildete sich vornehmlich nur eine Disulfosäure, wie die Analyse des daraus dargestellten Barytsalzes bewies.

Unterwirft man aber Toluol der Behandlung mit Vitriolöl und wasserfreier Phosphorsäure, so bildet sich nicht eine der bekannten Toluolmonosulfosäuren, sondern eine Toluoldisulfosäure. Man verfährt dabei, um die Toluoldisulfosäure darzustellen, in folgender Weise :

Circa 10 Grm. Toluol werden mit dem fünffachen Gewichte eines Gemisches aus 1 Th. wasserfreier Phosphorsäure und 2 Th. Vitriolöl in starken Glasröhren eingeschlossen. Durch vorsichtiges Bewegen der Röhren mischt man den Inhalt, wobei unter bedeutender Temperaturerhöhung ein Gelb-

werden desselben und eine vollkommene Lösung des Toluols in dem Vitriolöl erfolgt. Die Röhren werden nun durch 4 bis 5 Stunden im Luftbade auf 230° erhitzt. Nach dem Erkalten besteht der Röhreninhalt aus zwei Flüssigkeiten, wovon die untere braun und zähflüssig, die obere in geringerer Menge vorhandene farblos und leicht beweglich ist und sich als flüssige schweflige Säure erweist. Beim Oeffnen zeigt sich ein bedeutender Druck und unter stürmischem Sieden entweicht die Hauptmenge der schwefligen Säure. Die zurückbleibende braune Masse wurde in viel Wasser aufgenommen, durch Sieden von den letzten Resten schwefliger Säure befreit und hierauf so lange mit kohlensaurem Baryt versetzt, bis die Reaction neutral geworden war. Die durch das Filter von kohlensaurem, schwefelsaurem und phosphorsaurem Baryt befreite und jetzt farblos gewordene Flüssigkeit wurde eingedampft. Da sich erst nach langem Einengen ein leicht löslicher Krystallbrei ausscheidet, der durch Umkrystallisiren schwer zu reinigen ist, fällt man besser, bevor die Flüssigkeit zu concentrirt geworden ist, mit Alkohol; es entsteht dabei ein weifser krystallinischer Niederschlag, der noch zwei- bis dreimal in Wasser gelöst und durch Alkohol wieder abgeschieden wird.

Die vereinigten alkoholischen Filtrate geben eingeengt und nochmals mit Alkohol versetzt eine kleine Quantität desselben Körpers von geringerer Reinheit.

Der Niederschlag, der unter dem Mikroscope kaum Spuren einer Krystallisation zeigt, sondern amorph erscheint, ist die Barytverbindung einer Toluoldisulfosäure.

Das Salz entspricht lufttrocken der Formel :

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\SO_3\\SO_3\end{cases}Ba + 3^1/_2\,H_2O.$$

Es verlor bei 160° getrocknet 14,07 pC. Wasser, für obige Formel berechnen sich 14,00 pC.

Das getrocknete Salz zeigte bei der Analyse nachstehenden Procentgehalt :

	Gefunden	Berechnet
C	21,42	21,71
H	1,44	1,55
Ba	35,72	35,40
S	16,79	16,53
O	—	24,81.

Da das Barytsalz seiner Eigenschaften wegen sich nicht gut zur Darstellung von gröfseren Quantitäten der Säure eignet, und ein vorläufiger Versuch gelehrt hatte, dafs das Kalisalz leichter krystallisirbar und leichter zu reinigen sei, so wurde auf die Darstellung des letzteren hingearbeitet. Dabei wurde zur Entfernung der Schwefelsäure und Phosphorsäure aus dem verdünnten Röhreninhalte nicht kohlensaurer Baryt, sondern Kalkmilch verwendet. Das Filtrat wird zur Befreiung von dem überschüssig zugesetzten und gelösten Aetzkalk bei 100° mit Kohlensäure behandelt, und nach Entfernung des Niederschlags so lange vorsichtig mit einer Lösung von kohlensaurem Kali versetzt, bis eine abfiltrirte Probe auf weiteren Zusatz von kohlensaurem Kali keinen Niederschlag mehr giebt. Der gebildete kohlensaure Kalk wird heifs abfiltrirt; aus dem Filtrat scheidet sich nach starkem Einengen das Kalisalz der Toluoldisulfosäure in undeutlichen Krystallmassen aus. Durch Abpressen von den Mutterlaugen und oftmaliges Umkrystallisiren kann es gereinigt werden und stellt dann kurze wohlausgebildete Prismen dar, denen lufttrocken die Formel $C_7H_6S_2O_6K_2 + H_2O$ zukommt. Sie wurden bei 160° getrocknet.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	5,45	5,20.

Die getrocknete Substanz enthielt :

	Gefunden	Berechnet
C	25,71	25,61
H	1,87	1,83
K	23,50	23,78
S	19,22	19,51
O	—	29,27.

Bei längerem Liegen an der Luft verliert das Salz einen Theil seines Krystallwassers und wird dabei opak.

In starkem Alkohol ist es unlöslich. Da es sich wegen seiner gröfseren Krystallisationsfähigkeit besser reinigen läfst, als das entsprechende Barytsalz, schien es nicht ungeeignet als Ausgangspunkt für die Darstellung der freien Säure.

Eine bei der oben angegebenen Temperatur getrocknete und gewogene Quantität desselben wurde in Wasser gelöst, mit etwas weniger als der zur Bildung von schwefelsaurem Kali berechneten Menge von Schwefelsäure versetzt, darauf erst auf dem Wasserbade eingedampft, später unter der Luftpumpe über Schwefelsäure so lange sich selbst überlassen, bis keine Gewichtsabnahme mehr zu bemerken war. Die zähflüssige, von schwefelsaurem Kali durchsetzte Masse wurde nun in absolutem Alkohol, dem $^1/_6$ Theil des Gewichts Aether zugesetzt worden war, gelöst, von dem ungelösten schwefelsauren Kali durch das Filter getrennt und durch abermaliges Trocknen und Aufnehmen in Aetheralkohol zu reinigen versucht. Die zurückbleibende syrupöse Masse zeigte sich aber bei allen oftmals wiederholten Versuchen schwefelsäurehaltig und es mufste daher von der Darstellung der freien Säure aus dem Kalisalze abgesehen werden.

Ich wandte mich daher dem Barytsalze zu, behandelte diefs ganz gleich wie das Kalisalz, erhielt auch schliefslich eine Lösung der freien Säure, die vollkommen frei von Schwefelsäure war und nur sehr geringe Spuren von Asche hinterliefs. Bei dem Versuche, das Lösungsmittel vollkommen zu entfernen, trat jedoch stets eine Zersetzung der Substanz ein.

Im Vacuum über Schwefelsäure war eine Entfernung des Wassers nicht vollkommen möglich, die Masse wurde dickflüssig und war nach langer Zeit von weichen mikroscopischen nadelförmigen Krystallen durchsetzt. Auf dem Wasserbade zeigte die Verbreitung eines unangenehmen, stechenden Ge-

ruchs bald die beginnende Zersetzung der Substanz an. Sie löste sich dann nicht mehr vollkommen in Wasser, und die filtrirte Lösung gab mit Chlorbaryum einen Niederschlag.

Die Lösung der freien Säure, die aus dem Barytsalze dargestellt worden war, wurde zur Darstellung einiger Metallsalze verwendet.

Silbersalz. — Neutralisirt man eine Lösung der Toluoldisulfosäure mit Ammoniak und versetzt dieselbe mit salpetersaurem Silber oder Fluorsilber, so entsteht hierdurch kein Niederschlag. Versetzt man aber bei 100° die Lösung der freien Säure mit frisch gefälltem Silberoxyd und filtrirt, so scheiden sich beim Einengen und langem Stehen gelbe Krystallansätze aus, die am Lichte sich allmälig schwärzen.

Das Salz enthielt bei 110° getrocknet :

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6S_2Ag_2O_6$
Ag	46,58	46,35.

Es ist schwer lufttrocken zu erhalten. Am Nächsten kommen die aus dem Wasserverlust berechneten Procente der Formel :

$$C_7H_6S_2Ag_2O_6 + 2H_2O.$$

Cadmiumsalz, erhalten durch Kochen der freien Säure mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Cadmium, Filtriren und Einengen des Filtrats. Stellt eine gummiartige Masse dar, die sehr leicht löslich ist. Bei 120° getrocknet gab sie :

	Gefunden	Berechnet
Cd	31,24	30,91.

Ammoniaksalz. — Es wird erhalten durch Uebersättigen der Lösung der freien Säure mit Aetzammoniak und Verjagen des Ammoniaküberschusses auf dem Wasserbade. Man löst heifs in wenig Wasser und überläfst die Flüssigkeit der Krystallisation. Es scheiden sich beim Erkalten leicht lösliche Krystallnadeln aus, die häufig gekreuzt erscheinen.

Erhitzt man das gereinigte Kalisalz der besprochenen Säure unter Zusatz von etwas Wasser mit einem bedeutenden Ueberschufs von Aetzkali, so wird die Masse bald homogen und nimmt eine fast orangerothe Färbung an. Zugleich beginnt die Bildung eines grofsblasigen Schaums. Verschwindet dieser wieder allmälig und entwickelt eine herausgenommene Probe beim Ansäuern sehr viel schweflige Säure, so unterbricht man die Schmelze und nimmt in Wasser auf.

Die Lösung wird nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure hellgelb und scheidet keine harzigen oder verkohlten Bestandtheile aus. Nach dem Erkalten wurde mit Aether geschüttelt. Derselbe hinterliefs nach dem Abdestilliren eine dickflüssige gelbbraune Masse, die in kochendem Wasser aufgenommen nach dem Filtriren zuerst schwerlösliche Krystallnadeln abschied, bei weiterem Verdunsten syrupös wurde und an der Oberfläche nochmals feine Nadeln ansetzte. Zur Trennung wurden beide Körper wieder in Wasser aufgenommen, die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron alkalisch gemacht, wobei sie dunkel wurde, und mit Aether behandelt. Derselbe nahm dabei die in Wasser leicht lösliche Substanz auf, während das kohlensaure Natron die schwerlösliche zurückgehalten hatte.

Die alkalische Flüssigkeit wurde daher abermals angesäuert und mit Aether geschüttelt. Der Aether hinterliefs in Krusten eine gelbe Substanz, die sich in heifsem Wasser ziemlich leicht, in kaltem sehr schwer löste. Nach wiederholtem Umkrystallisiren gab sie prächtige Krystallnadeln, die einen Schmelzpunkt von 152° zeigten und nach dem Reinigen durch Sublimation bei 155° schmolzen. Die wässerige Lösung gab mit Eisenchlorid eine tief violette Farbenreaction, durch essigsaures Blei entstand kein Niederschlag. Der ganze Habitus, so wie die angegebene Reaction, die Krystallform und der Schmelzpunkt deuteten darauf hin, dafs es Salicylsäure sei, was auch die Analyse bestätigte.

Die Säure krystallisirt ohne Krystallwasser :

	Gefunden	$C_7H_6O_2$
C	61,28	60,9
H	4,52	4,3.

Der Aether, welcher zum Schütteln der alkalischen Lösung verwendet worden war, hinterliefs beim Abdestilliren eine ölige Flüssigkeit, die sich nach dem Verdunsten der letzten Aetherreste in Wasser leicht löste.

Die Lösung wurde zuerst mit neutralem essigsaurem Blei behandelt, wobei ein grauer Niederschlag entstand. Derselbe wurde abfiltrirt, konnte aber der geringen Quantität halber nicht weiter untersucht werden.

Das Filtrat wurde nun mit basisch-essigsaurem Blei versetzt, so lange noch ein Niederschlag entstand, letzterer abfiltrirt, ausgewaschen und einstweilen unter Wasser aufbewahrt. Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Natron vom Blei befreit, abermals mit Aether behandelt, das vom Aether Gelöste in Wasser wieder aufgenommen und mit Bleiessig gefällt. Diefs Verfahren wurde so oft wiederholt, als sich noch ein Niederschlag durch die Bleisalzlösung bildete.

Werden die vereinigten Bleiniederschläge mit Wasser angerührt, das Bleisalz durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure zersetzt, das schwefelsaure Blei durch ein Filter entfernt, so giebt die fast farblose Flüssigkeit an Aether ein schwach gelb gefärbtes dickflüssiges Liquidum ab, das nach dem Verjagen des Lösungsmittels durch wiederholte Destillation noch weiter gereinigt wird.

Die Substanz zeigt einen Siedepunkt von circa 260° und erstarrt beim Erkalten zu einer strahlig-krystallinischen Masse. Sie schmilzt bei 87°. Ihre wässerige Lösung lange sich selbst überlassen wird erst syrupös und dann rasch durch die ganze Masse fest, indem von einzelnen Punkten ausgehend sich feine Nadeln radial compact aneinanderlagern. Bei 100° getrocknet ist die Substanz wasserfrei. So analysirt entspricht sie der Formel $C_7H_8O_2$.

	Gefunden		
	I. *)	II.	Berechnet
C	67,25	67,81	67,74
H	6,30	6,57	6,45.

Die Substanz krystallisirt mit Krystallwasser, eine genaue Bestimmung desselben ist jedoch sehr schwierig ausführbar. Trocknet man sie bei 100°, so verliert sie nach etwa zwei Stunden nahezu 1 Molecul Wasser, dabei bemerkt man aber schon, dafs dieselbe zu verdampfen beginnt. Der Punkt, bei dem alles Wasser entfernt, jedoch noch keine Substanz als solche weggegangen ist, ist daher sehr schwer zu treffen. Trocknet man sie bei circa 95°, so verliert sie in kurzer Zeit $^1/_2$ Molecul Wasser, während die andere Hälfte hartnäckig zurückgehalten wird. Auch hier beginnt schon ein theilweises Verdampfen, was man daran erkennen kann, dafs sich die Oberfläche der Substanz mit feinen Nadeln überzieht.

Der Körper, dem äufseren Ansehen nach dem Orcin sehr ähnlich und von derselben Zusammensetzung, weicht gleichwohl in seinen Reactionen bedeutend von demselben ab. Es zeigt:

	Orcin	Neuer Körper
beim Stehen an der Luft	röthlich	keine Aenderung der Farbe
mit Eisenchlorid	tief schwarzviolett	braungrün
mit salpetersaurem Silber und Ammoniak	beim Erhitzen metallisches Silber ausscheidend	schon in der Kälte einen schwarzen Niederschlag von Silber gebend
mit Chlorkalk	tief violett, allmälig braun, dann gelb	roth, allmälig gelb werdend
Krystallwasser	2 Molecule	1 Molecul
mit Ammoniak an feuchter Luft	intensiv roth, beim Versetzen mit Essigsäure Ausscheidung rother Flocken	bräunlich, beim Versetzen **) mit Essigsäure farblos werdend, ohne einen Niederschlag zu geben
Siedepunkt	290°	260°
Schmelzpunkt	86°	87°

*) Diese Analyse war mit einer Substanz ausgeführt, die aus einem nicht durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigten toluoldisulfosauren Kali erzeugt war.

**) Die nicht absolut reine Substanz färbt sich bei dieser Gelegenheit

Die Substanz ist daher nach ihrer Entstehung, Zusammensetzung und den Reactionen als eine mit dem Orcin isomere Verbindung zu betrachten. Ich nenne sie *Isorcin*.

Es schmeckt schwach süfs, aber nicht ekelerregend, löst sich nicht in Wasser, Alkohol und Aether und wird wie das gewöhnliche Orcin nicht gefällt durch neutrale Metallsalze. Mit Alkalien der Luft ausgesetzt wird es braun.

Die Ausbeute an rohem Isorcin beträgt circa 12 pC. der theoretischen und eben so viel würde ungefähr an Salicylsäure erhalten.

Die Bildung eines Dihydroxyltoluols beim angeführten Processe bedarf keiner Erklärung.

Die Entstehung der Salicylsäure betreffend mufs man, da das angewendete toluoldisulfosaure Salz vollkommen rein war, annehmen, es sei eine SHO_3-Gruppe durch Wasserstoff, die andere durch Hydroxyl ersetzt und zugleich die Methylseitenkette zu Carboxyl oxydirt worden.

Schmilzt man toluoldisulfosaures Kali mit dem doppelten Gewichte ameisensauren Natrons (20 Grm. des ersteren und 40 Grm. des letzteren sind passende Quantitäten) so lange, bis die erste Schaumbildung vollkommen verschwindet und erhitzt dann noch einige Zeit lang bei vermindertem Feuer, bis die Masse beinahe fest geworden ist und eine dunkelgrüne Farbe angenommen hat, löst dann in Wasser, filtrirt von ausgeschiedener Schmiere ab, und schüttelt die angesäuerte

---

blau, auf Essigsäurezusatz erhielt man schwach röthliche Flocken, durch Ammoniakzusatz konnte die blaue Farbe stets wieder hervorgerufen werden. Eine solche Substanz gab auch die unter I. angeführten Daten; das Ausbleiben der blauen Färbung bei der genannten Reaction kann als Zeichen der Reinheit der Substanz angesehen werden.

Flüssigkeit mit Aether, so nimmt dieser eine in Wasser schwerlösliche, braungefärbte, undeutlich krystallinische Substanz auf. Diese wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt in ein Barytsalz übergeführt, dieses durch Salzsäure zersetzt, mit der ausgeschiedenen Substanz die Operation wiederholt, dieselbe endlich öfters in Alkohol gelöst und krystallisiren gelassen.

Die ausgeschiedene krystallinische Masse wurde in ammoniakalischer Lösung mit Thierkohle gekocht und aus dem Filtrate neuerdings durch Chlorwasserstoffsäure gefällt, nochmals in Aether aufgenommen, der Aether verdunstet und der Rückstand nochmals aus Wasser krystallisirt.

So gereinigt stellt sie einen in undeutlichen mikroscopischen Nadeln krystallisirten Körper dar, der eine entschiedene Säure ist. Er enthält kein Krystallwasser. Die getrocknete Substanz entspricht der Formel $C_9H_8O_4$ und gab bei der Analyse:

	Gefunden		Berechnet
C	59,60	60,04	60,00
H	4,42	4,51	4,44.

Die Säure ist zweibasisch. Sie hat dieselbe Formel wie die Uvitinsäure, Isuvitinsäure und Xylidinsäure.

In heifsem Wasser ist sie sehr schwer löslich, in kaltem fast unlöslich, namentlich auf Zusatz von etwas Salzsäure, in Alkohol und Aether leicht löslich. Eine wässerige Lösung der Säure wird von Eisenchlorid in ihrer Farbe nicht verändert. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind sehr leicht löslich in Wasser und geben mit den meisten Salzen der schweren Metalle Niederschläge. Der Schmelzpunkt der Säure läfst sich nicht genau bestimmen. Bei 280 bis 282° fängt sie an zu sintern, bei 310° wird sie weich, vollkommen geschmolzen erscheint sie erst bei 315°.

Sie läfst sich sublimiren und erscheint dann in blafsgelblichen, gut ausgebildeten Nadeln. Ein Theil verkohlt jedoch

dabei. Die sublimirte Säure zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Wasser die gleichen Formen, wie die nicht sublimirte; eine Abspaltung von Kohlensäure kann deshalb nicht angenommen werden.

Zur Controle wurden das Baryt- und das Silbersalz dargestellt und analysirt.

Barytsalz, erhalten durch Kochen einer wässerigen Lösung der freien Säure mit kohlensaurem Baryt, Filtriren und Eindampfen des Filtrats, ist eine undeutlich krystallinische gelbliche Masse. Es entspricht lufttrocken der Formel $C_9H_6BaO_4 + 2H_2O$.

Das Salz wird bei 140° wasserfrei.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	10,65	10,26.

Das trockene Salz gab bei der Analyse :

	Gefunden	$C_9H_6BaO_4$
C	34,46	34,29
H	2,21	1,91
Ba	43,27	43,49.

Silbersalz, dargestellt durch Fällen des neutralen Ammoniaksalzes mit Silbersalpeter. Weifser flockiger amorpher Niederschlag.

Bei 100° getrocknet erhielt man :

	Gefunden	$C_9H_6Ag_2O_4$
C	27,60	27,41
H	1,88	1,52
Ag	54,78	54,80.

Kupfersalz, erhalten durch Fällen des Ammoniaksalzes mit schwefelsaurem Kupferoxyd, ist ein hellgrüner amorpher Niederschlag, in Wasser unlöslich.

Bleisalz, aus dem Ammoniaksalz durch Bleizucker erhalten; weifse amorphe Masse, unlöslich in Wasser.

Zinksalz, aus dem Ammoniaksalz mit Zinkvitriol dargestellt; weifs amorph, in Ammoniak löslich.

Wie aus den vorstehenden Angaben ersichtlich ist, hat die Säure mit der Uvitinsäure und namentlich mit der Xylidinsäure grofse Aehnlichkeit.

Die mit vollkommen reiner Substanz und der gröfsten Sorgfalt ausgeführte Prüfung ergab jedoch einige Verschiedenheiten, die dieselbe sicher als eine neue Verbindung betrachten lassen. Ich nenne sie *Isoxylidinsäure.*

In der folgenden Tabelle sind die Unterschiede, durch welche sich die drei genannten Säuren auseinanderhalten lassen, zusammengestellt :

	Uvitinsäure	Xylidinsäure	Isoxylidinsäure
Schmelzpunkt	287°	280 bis 283°	310 bis 315°
Kupfersalz	hellblau, flockig, in Wasser fast unlöslich	hellblau, flockig, in Wasser fast unlöslich.	hellgrün, in Wasser unlöslich
Zinksalz	aus dem Ammoniaksalz durch Zinkvitriol als weifser flockiger Niederschlag erhalten	Zinkvitriol erzeugt in der Lösung des Ammoniaksalzes keinen Niederschlag	aus dem Ammoniaksalz durch Zinkvitriol weifs, flockig, amorph.
Silbersalz	aus dem Ammoniaksalz durch salpetersaures Silberoxyd erhalten: weifs flockig, voluminös, am Lichte und beim Kochen beständig und in Wasser sehr schwer löslich. Beim Erkalten der gesättigten Lösung in farblosenKrystallen zu erhalten.	aus dem Ammoniaksalz mit salpetersaurem Silber: weifs, flockig, voluminös, beim Kochen beständig, in heifsem Wasser ziemlich löslich. Die erkaltete gesättigte Lösung scheidet keine Krystalle, sondern eine glänzende Salzhaut ab.	aus Ammoniaksalz und salpetersaurem Silberoxyd: weifs, flockig, voluminös, beim Kochen beständig, in siedendem Wasser kaum löslich, nach dem Erkalten der gesättigten Lösung weifse Trübung.

16) Ueber die Einwirkung von schmelzendem Kali auf Benzoësäure;

von *L. Barth.*

Nach den bei der Oxydation des Phenols durch schmelzendes Kali gemachten Erfahrungen schien es nicht ohne Interesse, dieses Reagens auch auf andere aromatische Körper anzuwenden. Ich wählte zunächst zu diesen Versuchen die Benzoësäure, welche leicht rein und in gröfserer Menge zu beschaffen war, und vermuthete vorerst, nach Analogie des Processes beim Phenol, neben einem Condensationsproducte zu einer der isomeren Phtalsäuren gelangen zu können. Der Versuch lieferte nun zwar ein anderes Resultat, aber dennoch scheint mir dasselbe der Mittheilung werth.

Erhitzt man Benzoësäure mit überschüssigem Kali in der Silberschale, so tritt nach einiger Zeit ziemlich starkes Schäumen, von einer Wasserstoffentwickelung herrührend, ein, die Masse färbt sich lebhaft dunkelroth mit einem Stiche ins Bräunliche. Nach einiger Zeit verschwindet diese Farbe und macht einer gelbbraunen Platz, die immer dunklere Nuancen annimmt, das Schäumen wird stärker und es entwickelt sich ein melissenartig riechender Dampf. Nachdem der Procefs in dieser Phase einige Zeit stehen geblieben ist, unterbricht man denselben, um etwa beginnende Verkohlung oder Verglimmen hintanzuhalten. Die Temperatur, die dabei in Anwendung kam, dürfte ungefähr 360°, die Dauer des Versuches $^1/_2$ Stunde betragen.

Die Schmelze wurde in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure übersättigt, wobei sich eine theils krystallinisch erstarrende, theils harzige Masse ausschied, und nach dem Erkalten filtrirt. Das Filtrat war schwach gelblich gefärbt, der Filterrückstand

bräunlich. Beide wurden mit Aether mehrmals durchgeschüttelt und der Aether durch Destillation verjagt. Die aus dem Filtrate erhaltene Masse zeigte bald Krystallisation. Man unterschied deutlich die Formen der Benzoësäure, neben anderen prismatischen Krystallen. Die Masse wurde auf dem Wasserbade ganz zur Trockne gebracht und dann in einem Extractionsapparate mit kochendem Schwefelkohlenstoff behandelt, um die Benzoësäure zu lösen und auf diese Weise zu entfernen. Das von Schwefelkohlenstoff Ungelöste wurde einstweilen bei Seite gestellt (*a*).

Der Aetherrückstand, der die bei der ersten Trennung auf dem Filter gebliebenen Substanzen (mit Ausnahme des schwefelsauren Kali's) enthielt, wurde wiederholt mit Wasser ausgekocht (etwa 15- bis 20 mal), bis sich nichts mehr löste und der Rückstand eine bräunliche krümliche Masse darstellte. Derselbe (*c*) wurde bis zu weiterer Behandlung aufgehoben.

Die Filtrate aller Auskochungen schieden beim Erkalten gelbliche Flocken in ziemlicher Menge aus, die auf einem Filter gesammelt wurden (*b*).

Die von *b* getrennte Flüssigkeit wurde mit Aether geschüttelt, der nach dem Abdestilliren einen krystallinischen Rückstand hinterliefs, in dem Benzoësäure leicht zu erkennen war. Dieser Rückstand wurde mit Schwefelkohlenstoff extrahirt, um die Benzoësäure zu lösen und hierauf mit *a* vereinigt.

Diese Partie enthält nun vornehmlich zwei Substanzen: Paraoxybenzoësäure und einen durch Bleizucker fällbaren Körper, der eine schöne rothe Farbenreaction mit Eisenchlorid giebt.

Zur Trennung beider Körper löst man in möglichst wenig heifsem Wasser (dabei bleibt manchmal noch etwas von *b* ungelöst, das mit diesem vereinigt wird) und fällt noch warm mit essigsaurem Blei. Der entstehende weifse Niederschlag

wird auf einem Filter gesammelt, gut mit kaltem Wasser gewaschen, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die ganze Masse, ohne dafs man früher das schwefelsaure Blei durch Filtration getrennt hätte, mit Aether durchgeschüttelt *).

Nach dem Verjagen des Aethers bleibt eine gelbliche Masse, die aus heifsem Wasser mehrmals umkrystallisirt wurde. So erhält man sie in undeutlich krystallinischen Flocken. Aus verdünntem Alkohol, worin sich der Körper leicht auflöst, wird er in mikroscopischen kurzen gekreuzten Prismen erhalten.

Er ist eine Säure, in reinem Wasser, wie gesagt, schwer löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Die Färbung, die er mit Eisenchlorid zeigt, ist sehr empfindlich, schön roth mit einem Stich ins Violette. Er schmilzt circa bei 245°.

Der bei 115° getrocknete Körper gab bei der Elementaranalyse :

C	57,80	57,53
H	4,12	4,10.

Daraus berechnet sich am Nächsten die Formel $C_{14}H_{12}O_7$, welche verlangt :

C	57,53
H	4,11.

Der lufttrockene Körper verlor beim Trocknen :

H_2O	4,98	5,01.

Für $C_{14}H_{12}O_7 + H_2O$ berechnen sich 5,80 pC.

Ich mufs es dahingestellt sein lassen, welchem Grunde die nicht unbeträchtliche Differenz zwischen dem gefundenen und berechneten Krystallwassergehalte zuzuschreiben ist.

---

*) Der Körper aus dem Bleiniederschlage ist nämlich, wenn er rein ist, in Wasser, namentlich in kaltem, schwerlöslich, kann sich daher zum Theile schon mit dem schwefelsauren Blei ausscheiden und so einen Verlust bedingen.

Durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Baryt erhält man ein in Warzen krystallisirtes Barytsalz, dessen Analyse jedoch keine brauchbaren Zahlen lieferte. Am Nächsten kam es der Formel $C_{14}H_9ba_3O_7$ *). Doch wurde der Barytgehalt stets etwas zu grofs gefunden.

Der von Bleizucker nicht gefällte Theil von *a* wird nach dem Entbleien mit Schwefelsäure ebenfalls mit Aether durchgeschüttelt, der Aether verdampft, der krystallinische Rückstand aus Wasser umkrystallisirt. Man erhielt so farblose massive Prismen vom Habitus der Paraoxybenzoësäure, die mit 1 Mol. Krystallwasser krystallisirten, alle qualitativen Reactionen der Paraoxybenzoësäure zeigten und einen Schmelzpunkt von 210° besafsen.

Die bei 110° getrocknete Substanz gab bei der Analyse :

	Gefunden	$C_7H_6O_3$
C	60,82	60,87
H	4,34	4,35.

Die lufttrockene Säure verlor 11,70 pC. Krystallwasser; für $C_7H_6O_3 + H_2O$ berechnen sich 11,54 pC.

Die Substanz war also unzweifelhaft Paraoxybenzoësäure.

Der Körper, den wir früher mit *b* bezeichnet haben, ist in Wasser, auch in heifsem, sehr schwer löslich, deswegen auch ziemlich leicht zu reinigen. Er stellt ein amorphes gelbes Pulver dar, ist seinen Eigenschaften nach eine schwache Säure, erzeugt mit Eisenchlorid in wässeriger Lösung keine bemerkenswerthe Färbung. Er verlor bei 100° nichts am Gewicht und gab bei der Elementaranalyse :

C	74,91
H	4,46.

Auf diese Zahlen läfst sich am Nächsten die Formel $C_{14}H_{10}O_3$ berechnen, welche verlangt :

C	74,34
H	4,46.

*) ba = 68,5.

Löst man den Körper in Ammoniak, verjagt das überschüssige Lösungsmittel auf dem Wasserbade und fügt salpetersaures Silber hinzu, so fällt ein flockiger weifser, am Lichte dunkel werdender amorpher Niederschlag, der nach dem Trocknen bei 100° enthielt:

	Gefunden	$C_{14}H_9AgO_4$
Ag	32,12	32,43.

Ohne auf die gegebene Formel viel Werth zu legen scheint mir doch die Thatsache festzustehen, dafs der Körper ein Condensationsproduct der Benzoësäure und zwar ein sauerstoffärmeres ist.

Die früher mit *c* bezeichnete bräunliche Masse ist vollständig amorph, sie läfst sich noch in einen in Alkohol löslichen und einen darin unlöslichen Theil trennen. Beide Körper haben schwach saure Eigenschaften und stellen ebenfalls ähnliche Condensationsproducte dar, wie der so eben beschriebene gelbe Körper. Nach den davon gemachten Analysen, die einen noch höheren Kohlenstoffgehalt als den der vorigen Verbindung ergaben, eine Formel zu berechnen, hielt ich, da jede Controle fehlt, für vollkommen überflüssig.

Zu bemerken wäre noch, dafs alle drei letztgenannten Producte von schmelzendem Kali nicht leicht angegriffen werden, dafs aber aus den wie gewöhnlich verarbeiteten Schmelzen eine gewisse, wenn auch nicht bedeutende Menge von Paraoxybenzoësäure erhalten werden konnte.

Was die Mengenverhältnisse betrifft, in denen die erwähnten Producte erhalten werden, so sind sie nicht bei allen Operationen gleichbleibend. Nach vorgenommenen Gewichtsbestimmungen, die allerdings keine absolute Genauigkeit beanspruchen können, bilden sich aus 100 Theilen Benzoësäure 10 bis 12 Theile Paraoxybenzoësäure; 1 bis 2 Theile der Säure $C_{14}H_{12}O_7$; 18 bis 20 Theile des gelben amorphen Körpers $C_{14}H_{10}O_3$; 18 bis 20 Theile der braunen, in Wasser un-

löslichen Harze; 20 bis 25 Theile regenerirte oder nicht in die Reaction eingetretene Benzoësäure; 23 bis 26 Theile Verlust (durch vollständige Oxydation eines Theiles der verwendeten Benzoësäure).

Betrachtet man die im Vorstehenden mitgetheilten Resultate, so erscheint als das bemerkenswertheste die Bildung von Paraoxybenzoësäure, welche hier durch directe Oxydation und nicht wie gewöhnlich durch Substitution von OH statt eines Wasserstoff in der Benzoësäure ersetzenden Atoms oder Restes entsteht. Es ist ferner die Beobachtung nicht uninteressant, dafs, während zugleich Oxydation eintritt, auch Condensation und Reduction beobachtet wird, und zwar letztere in gröfserem Mafse gegen die erstere, wie die Bildung von kohlenstoffreicheren Producten beweist. Aehnliche Fälle von Oxydation durch schmelzendes Kali sind schon beobachtet, so die Ueberführung des Bittermandelölharzes in Paraoxybenzoësäure und die Bildung von Alizarin aus Anthrachinonmonosulfosäure, bei welcher gleichzeitig allerdings auch Substitution von OH statt SHO_3 eintritt.

Diese Thatsachen scheinen mir einer weiteren Verfolgung werth, und ich beabsichtige noch andere, zunächst aromatische Substanzen in ähnlicher Richtung zu untersuchen. Unsere Kenntnisse über die Wirkungen des schmelzenden Kali's können dadurch eine nicht unwesentliche Bereicherung erfahren.

Vorgänge der beschriebenen Art sind aber, wie mir scheint, fast immer zu trennen von denjenigen Wirkungen dieses Reagens, wo es sich um Substitution von OH statt Cl, Br, J, SHO_3 u. s. w. handelt, in welchen Fällen die Reaction gewöhnlich bei niedrigeren Temperaturen und in der Regel ziemlich glatt und einfach verläuft, obwohl auch hier Ausnahmen keineswegs ausgeschlossen sind.

Was die Säure $C_{14}H_{12}O_7$ betrifft, so haben mich besondere Versuche belehrt, dafs sie der zuerst gebildeten Paraoxybenzoësäure ihre Entstehung verdankt. Schmilzt man nämlich Paraoxybenzoësäure mit Kali durch längere Zeit, so erhält man neben unveränderter Substanz zwei schwerlösliche, durch Bleizucker fällbare Körper, von denen der eine seiner Eisenreaction, seiner Krystallform und seinen übrigen qualitativen Reactionen nach identisch mit der angeführten Säure $C_{14}H_{12}O_7$ ist. Mit Zuhülfenahme dieser Beobachtung erklärt sich auch der Vorgang beim Schmelzen der Sulfoparaoxybenzoësäure, wobei, wie ich früher bemerkt habe, neben Protocatechusäure eine schwerlösliche, durch Bleizucker fällbare Säure mit rother Eisenreaction in geringer Menge entsteht, die ich irrthümlich für eine Isomere der Protocatechusäure gehalten hatte und aus deren Entstehung ich auf die Anwesenheit einer isomeren Sulfoparaoxybenzoësäure geschlossen hatte (siehe folgende Abhandlung). Diese Säure ist nämlich nach allen Eigenschaften auch identisch mit der hier beschriebenen, und ihre Entstehung in geringer Menge ist entweder dem Umstande zuzuschreiben, dafs dem Gemische von Sulfoparaoxybenzoësäure und Schwefelsäure durch Aether nicht alle unzersetzt gebliebene Paraoxybenzoësäure entzogen werden konnte, oder dafs sich in Folge geringer Rücksubstitution aus der Sulfosäure etwas Paraoxybenzoësäure gebildet hatte. Die erstere Ansicht hat indessen mehr Wahrscheinlichkeit für sich. Leider entsteht der Körper bei allen Reactionen nur in sehr geringer Menge. Doch hoffe ich so viel davon sammeln zu können, um durch Versuche seine Constitution aufzuklären, welche, bestätigt sich anders die gegebene Formel, nicht ohne Interesse sein dürfte.

Bei dieser Gelegenheit sei es mir auch gestattet, einige Bemerkungen über die Abhandlung von Hübner : „Wie

entsteht Salicylsäure aus der Brombenzoësäure vom Schmelzpunkt 155°" (diese Annalen **162**, 71) zu machen.

In meiner Notiz über die Bildung von Protocatechusäure aus Oxybenzoësäure (diese Annalen **159**, 233) habe ich gelegentlich ausgeführt, dafs Reactionen mit schmelzendem Kali wohl benutzt werden können zur Erforschung von Isomerieverhältnissen aromatischer Substanzen, und bin damit der Ansicht, die Hübner und Friedburg mehrfach geäufsert haben, entgegengetreten. Bemerkungen, die ich a. a. O. über die Producte der Einwirkung des schmelzenden Kali's auf Monobrombenzoësäure gemacht habe, veranlafsten Hübner zu der oben erwähnten Entgegnung.

Diese scheint mir nun in vieler Beziehung überflüssig, in anderer ungerechtfertigt. Vor Allem habe ich nicht die Bildung geringer Mengen Salicylsäure einer Verunreinigung der verwendeten Brombenzoësäure mit einer Isomeren zugeschrieben, wie mir Hübner vorwirft. Jeder, der die betreffende Stelle in meiner Notiz gelesen hat, wird diefs zugeben müssen. Wohl aber glaubte ich im Rechte zu sein, wenn ich die Bildung von geringen Mengen Salicylsäure aus der mehr erwähnten Brombenzoësäure nicht, wie Hübner und Friedburg diefs gethan haben, als Beweis gegen die Brauchbarkeit der Reaction mit schmelzendem Kali gelten liefs. Mir schien eben die so überwiegend stattfindende Erzeugung von Oxybenzoësäure ein hinlänglicher Beweis dafür, dafs auch in diesem Falle meine Ansicht die richtige sei. Hübner sagt weiter : „Barth scheint zu glauben, ich bezweifelte die Bildung von Oxybenzoësäure bei Vertretung des Broms durch die Hydroxylgruppe in der Brombenzoësäure (Schmelzpunkt 155°). Ich hielt aber diese Bildung für so selbstverständlich u. s. w."

Ich habe nun allerdings geglaubt, Hübner bezweifle diese Bildung und die Berechtigung zu diesem Glauben schien

mir daraus gefolgert werden zu können, dafs Hübner und Friedburg[1], wenn sie von den Producten der Einwirkung von schmelzendem Kali auf die erwähnte Brombenzoësäure sprachen, wohl immer der dabei auftretenden Salicylsäure und der sehr schwerlöslichen, sehr klein krystallisirenden Säure erwähnten, niemals aber der Oxybenzoësäure gedachten, die doch bei dem Versuche stets die allergröfste Hauptmenge ausmacht und demgemäfs als das eigentliche Reactionsproduct angesehen werden kann. Deshalb habe ich auch die Angabe von Friedburg als nicht richtig bezeichnet.

Im weiteren Verlaufe seiner Bemerkungen führt Hübner dann aus, dafs aus Brombenzoësäure beim Schmelzen mit Kali mehr als einige Milligramme Salicylsäure selbst bei Anwendung von nur 2 bis 3 Grm. Brombenzoësäure entstehen. Diefs ist richtig. Ich habe in meinen Auseinandersetzungen keine Angabe über die Procente der erzeugten Salicylsäure gemacht, da ich die erhaltenen Quantitäten nicht gewogen habe; nur das wollte ich mit meiner Angabe feststellen, dafs die Menge der so gebildeten Salicylsäure eine verhältnifsmäfsig *sehr geringe* gegenüber der entstandenen Oxybenzoësäure war.

Bei der Erklärung, die Hübner später über die Bildung der Salicylsäure in diesem Falle giebt, ist es übrigens auffallend, dafs bei $^1/_4$ stündigem Schmelzen 2,85 pC. der angewandten Brombenzoësäure an Salicylsäure erhalten wurden, bei sechsstündigem nur 1,67 pC., bei 8 stündigem 2,50 pC. Man sollte glauben, dafs die längere Dauer der Einwirkung auch die Menge der Salicylsäure beträchtlich vermehren würde.

Einen anderen Versuch hat Hübner ausführen lassen, um zu zeigen, dafs Phenol mit Kali geschmolzen bei derselben Temperatur Salicylsäure liefert, wie diefs Brombenzoësäure thut (193 bis 280°). Ich habe diesen Versuch wiederholt und kann seine Richtigkeit bestätigen.

Er wendet sich deshalb gegen meine Ansicht, dafs Phenol

sich erst bei viel höheren Temperaturen in die beiden Oxybenzoësäuren und in Diphenol verwandele. Ich mufs im Grofsen und Ganzen auch diese meine Bemerkung aufrecht erhalten, obwohl es dem Wesen der Sache keinen Eintrag thun würde, wenn man dieselbe fallen liefse. Die Reaction von schmelzendem Kali auf Phenol, wobei die von mir angeführten Producte erhalten werden, verläuft bei Temperaturen die über 300° liegen, also nicht mehr leicht mit dem Quecksilberthermometer gemessen werden können. Dort beginnt überhaupt erst ein inniges Verschmelzen der Kaliverbindung des Phenols mit dem überschüssigen Aetzkali.

Was die Temperaturangaben betrifft, so habe ich eben meine Versuche und nicht die von Friedburg im Auge gehabt. Die Bildung geringer Mengen Salicylsäure bei niedrigeren Temperaturen kann ich mit Vergnügen zugeben.

Hübner giebt nun eine Erklärung, wie er sich die Salicylsäure aus Brombenzoësäure entstanden denkt. Habe ich seine Gleichungen recht verstanden, so soll zunächst aus brombenzoësaurem Kali und Kalihydrat Brombenzol und kohlensaures Kali entstehen, das erstere liefert dann weiterhin Phenol neben Bromkalium, und das Phenol dann mit kohlensaurem Kali kaliumsalicylsaures Kali und Wasser. Hübner schreibt nämlich :

$$C_6H_4Br.COOK + KHO^{*)} = C_6H_4BrH + CO_3K_2 + KHO$$
$$= C_6H_5OH + CO_3K_2 + KBr = C_6H_4, OK.COOK + H_2O + KBr.$$

Es ist nun schwer einzusehen, wie sich aus einmal gebildetem Brombenzol Phenol erzeugen kann, da alle Angaben über Brombenzol darin übereinstimmen, dafs das Brom aus demselben durch Schmelzen mit Kali nicht ausgelôst und durch Hydroxyl ersetzt werden kann. Die Erklärung des Vorganges auf die angeführte Weise scheint also nicht stichhaltig. Nimmt man aber keine Bildung von Brombenzol an, so mufs doch

*) Aus Versehen ist in der Hübner'schen Gleichung ein Molecul KHO zu wenig angesetzt.

wohl das Brom durch Hydroxyl ersetzt werden, da in der Schmelze nach beendigter Reaction keine Brombenzoësäure, auch keine Benzoësäure und kein Phenol enthalten ist, wohl aber Bromkalium. Ist diefs der Fall, so hat sich eben Oxybenzoësäure gebildet, und um die Salicylsäurebildung zu erklären müfste man annehmen, dafs im Momente, wo das Brom durch OH ersetzt wird, sich auch Kohlensäure abspalte. Wäre diefs richtig und entstünde die Salicylsäure aus so gebildetem Phenol, so müfsten, da die Umwandlung des letzteren in erstere auch bei der langen Schmelzdauer nur eine sehr unbedeutende ist, in der angesäuerten Masse leicht nachzuweisende Mengen von Phenol sich befinden. Bei vielen in dieser Richtung angestellten Versuchen habe ich nun gar kein Phenol in der sauren Lösung der Schmelze auffinden können (auch durch den Geruch war keines erkennbar), in anderen Fällen wurde zwar ein ganz schwacher Phenolgeruch bemerkt, niemals konnte aber Phenol in Substanz erhalten werden, obwohl sich jedesmal Salicylsäure gebildet hatte. Spuren von Phenol können aber wirklich durch die angegebene Nebenreaction entstehen, nur erklären sie nicht das besprochene Auftreten von Salicylsäure, weil, wie gezeigt, unter den angegebenen Bedingungen nur ein sehr geringer Bruchtheil des Phenols in die Säure übergeführt wird.

Läfst man daher diese Erklärung als unberechtigt fallen, so bleibt nichts übrig, als anzunehmen, die anfänglich gebildete Oxybenzoësäure zerfalle beim weiteren Schmelzen mit Kali zum Theil in Kohlensäure und Phenol und dieses letztere gäbe dann Veranlassung zur Salicylsäurebildung. Aber auch diese Annahme wird durch den Versuch widerlegt. Schmilzt man nämlich schon fertig gebildete Oxybenzoësäure mit Kali unter den gegebenen Bedingungen, so erhält man keine Spur von Phenol oder Salicylsäure, wie ich mich mehrfach überzeugt habe.

Nach alle dem scheint die Frage: „Wie entsteht Salicylsäure aus der Brombenzoësäure vom Schmelzpunkte 155°" noch eine offene zu sein und als solche habe ich sie auch in meiner früheren Notiz behandelt.

Die durch den zweiten Theil der oben angeführten Gleichung gegebene Erklärung scheint Hübner derjenigen, die ich seinerzeit für die Entstehung der Oxybenzoësäuren gegeben habe, vorzuziehen. Nach ihm spielt kohlensaures Kali dabei eine Hauptrolle.

Ich will nun durchaus nicht meine Ansicht als die richtige vertheidigen, zumal dieselbe von der Hübner'schen nicht einmal weit verschieden ist; nur die Bemerkung möchte ich mir erlauben, dafs der Zusatz von kohlensaurem Kali zum Aetzkali, wie er ihn bei einem angeführten Versuche macht, überflüssig erscheint, weil bei dem Processe selbst sich durch Zerstörung eines Benzolringes grofse Quantitäten Kohlensäure resp. kohlensaures Kali bilden, wie die stürmische Gasentwickelung beim Absättigen der Schmelze beweist.

Zum Schlusse kann ich nicht umhin, zu bemerken, dafs Hübner in der letzten Abhandlung die Kalischmelze als ein Mittel zur Bestimmung der Reihe, zu welcher ein Körper gehört, anerkennt, mit der Beschränkung, dafs die Mengenverhältnisse der entstandenen Verbindungen namentlich bei der gleichzeitigen Bildung isomerer Körper berücksichtigt werden.

Ich hätte es nicht gewagt, aus den früheren Aeufserungen Hübner's diesen Schlufs zu ziehen, und constatire diese Thatsache deshalb mit Vergnügen. Mir andererseits ist es nie in den Sinn gekommen, aus den bei solchen Reactionen auftretenden Nebenproducten einen Schlufs auf die Constitution der ursprünglichen Substanz zu ziehen, sondern ich habe immer den der Menge nach als Hauptproduct auftretenden Körper als den in dieser Beziehung mafsgebenden angesehen. Eine andere Auffassung wird in keiner meiner Arbeiten zu finden sein.

17) Ueber Sulfoparaoxybenzoësäure;

von *Rudolf Kölle.*

In einer Abhandlung über die Constitution der Protocatechusäure erwähnte Professor Barth der Sulfoparaoxybenzoësäure, aus der durch Schmelzen mit Kali die Protocatechusäure entsteht. Er bemerkte dazu, dafs man zugleich einen Körper mit rother Eisenreaction erhalte, der eine neue Isomere $C_7H_6O_4$ sein könne, deren Bildung auf die Anwesenheit zweier isomeren Sulfosäuren schliefsen lasse. Nach den in der vorstehenden Abhandlung mitgetheilten Thatsachen konnte die Entstehung dieser Substanz auf andere Weise befriedigend erklärt werden.

Ich habe nun die Untersuchung der Sulfoparaoxybenzoësäure unternommen, zunächst um diese selbst und einige Salze derselben kennen zu lernen, dann aber auch, um mich von der An- oder Abwesenheit einer isomeren Verbindung zu überzeugen. Vollkommen trockene, reine, gepulverte Paraoxybenzoësäure wurde in einem Kolben so lange den Dämpfen von wasserfreier Schwefelsäure ausgesetzt, bis sich allmälig eine syrupdicke braune Masse gebildet hatte. Es schien dabei sehr vortheilhaft zu sein, Retorten mit kurzem Halse anzuwenden, um dadurch die Temperatur im Kolben zu erhöhen, da sich sonst immer Klumpen unzersetzter Paraoxybenzoësäure bildeten, die der Zersetzung durch Schwefelsäure hartnäckig widerstanden.

Hat sich alles gelöst, so schüttet man den Inhalt vorsichtig in das zehnfache Quantum Wasser, entfernt durch Schütteln mit Aether die vielleicht noch unzersetzte Paraoxybenzoësäure und versetzt die etwas röthlich gefärbte Flüssigkeit bis zur Neutralisation mit Aetzkalk, filtrirt vom Gyps, leitet in das Filtrat Kohlensäure, filtrirt vom ausgeschiedenen kohlensauren Kalk und zersetzt die so erhaltene Lösung von sulfo-

paraoxybenzoësaurem Kalk mit kohlensaurem Kali, wobei man einen Ueberschufs des letzteren Salzes vermeidet. Man filtrirt wieder und fällt das gebildete Kalisalz mit Bleizucker, wodurch ein voluminöser weifser Niederschlag entsteht, der weder in kaltem noch in heifsem Wasser löslich ist. Er wird filtrirt, sehr gut ausgewaschen, in ein Becherglas gespült und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Man trennt vom ausgeschiedenen Schwefelblei und dampft das Filtrat im Wasserbade ein. Der Rückstand enthält die rohe noch aschenhaltige freie Säure. Zu ihrer Reinigung wurde sie mit absolutem Alkohol längere Zeit gekocht, vom Ungelösten filtrirt, der Alkohol verjagt, der syrupartige Rückstand in Wasser aufgenommen, von den sich ausscheidenden Flocken getrennt und der Krystallisation überlassen. Erst wenn die Masse eine zähe Consistenz angenommen hat, beginnen langsam weifse seideglänzende Nadeln anzuschiefsen, die sich in Wasser äufserst leicht lösen und mit Eisenchlorid eine blutrothe Farbenreaction geben, welch letztere auf Zusatz von kohlensaurem Natron oder Ammoniak sogleich wieder verschwindet. Die Säure ist zerfliefslich, leicht löslich in Alkohol, unlöslich dagegen in Aether. Sie schmilzt schon unter 100° und erstarrt nicht mehr krystallinisch.

Die Substanz wurde zur Analyse bei 120° getrocknet. Man erhält :

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $C_7H_6SO_6$
C	38,02	38,53
H	3,11	2,75
S	14,73	14,68.

Von einer sicheren Krystallwasserbestimmung konnte wohl kaum die Rede sein, da die Säure ihrer hygroscopischen Eigenschaft wegen bei längerem Stehen an der Luft zerfliefst. Die erhaltenen Zahlen deuten darauf hin, dafs sie mit einem Molecul Krystallwasser krystallisirt.

Zur Controle wurde von den Salzen das Kali-, Baryt-; Silber-, Kupfer- und Cadmiumsalz näher untersucht und bestimmt.

Das *Kalisalz* wurde, wie schon erwähnt, durch Wechselzersetzung des Kalksalzes mit kohlensaurem Kali erhalten. Nach Entfernung des ausgeschiedenen kohlensauren Kalks wurde die Flüssigkeit eingedampft. Man erhält nach einigem Stehen krystallinische Krusten, aus deutlich ausgeprägten quadratischen Tafeln bestehend. Später beobachtete man noch andere nadelförmige Krystalle. Es schien nun möglich, dafs man es hier mit den Salzen von zwei isomeren Säuren zu thun habe, von denen die eine beim Behandeln mit schmelzendem Kalihydrat Protocatechusäure, die andere eine Isomere liefern würde.

Doch diese Ansicht erwies sich als nicht stichhaltig, beide gaben dasselbe Product, nämlich Protocatechusäure. Der Unterschied besteht einzig nur darin, dafs sich zuerst, wie die Analyse zeigte, ein basisches Kalisalz, in dem auch noch der Hydroxylwasserstoff der Säure durch Kalium ersetzt ist, ausscheidet. Diefs ist das in Tafeln krystallisirte Salz, während das neutrale erst später anschiefst. Aus den Mutterlaugen des ersteren Salzes scheidet sich zunächst eine gemischte Krystallisation aus, Tafeln und Nadeln, endlich folgen nur mehr die letzteren. Beide Arten von Krystallen sind von strohgelber Farbe, ziehen an der Luft Wasser an, welche Eigenschaft die Tafeln in einem geringeren Grade besitzen. Ihre Lösungen reagiren alkalisch und geben wie überhaupt alle Salze der Sulfoparaoxybenzoësäure mit Eisenchlorid eine blutrothe Farbenreaction.

Das in Tafeln krystallisirte Salz ist nach der Formel $C_7H_3K_3SO_6 + 2H_2O$ zusammengesetzt. Das Salz verliert sein Krystallwasser erst bei 160°.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	9,43	9,78.

Eine Kalibestimmung des getrockneten Salzes ergab :

	Gefunden	$C_7H_3K_3SO_6$
K	35,60	35,24.

Die Analyse des zuletzt ausgeschiedenen in Nadeln krystallisirten Salzes ergab für dasselbe im lufttrockenen Zustande

die Formel $C_7H_4K_2SO_6 + H_2O$. Es ist also das eigentliche neutrale Salz. Sein Krystallwasser verliert es bei 150°.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	6,20	5,77.

Die vollständige Analyse der getrockneten Verbindung lieferte folgende Zahlen :

	Gefunden	$C_7H_4K_2SO_6$
C	28,35	28,57
H	1,44	1,36
K	26,33	26,53
S	11,07	10,88.

Versetzt man das neutrale Salz mit etwas Kali und läfst einige Zeit stehen, so erhält man wiederum die erst beschriebenen Tafeln des basischen Salzes.

Eine isomere Sulfosäure konnte weder in den Bleisalzen noch in den später zu beschreibenden Salzen aufgefunden werden. Es bildet sich somit bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Paraoxybenzoësäure nur eine einzige Sulfosäure.

Neutrales Barytsalz. — Neutralisirt man das breiige Gemisch von Schwefelsäure und Sulfoparaoxybenzoësäure anstatt mit Aetzkalk mit kohlensaurem Baryt und dampft nach dem Entfernen des schwefelsauren Baryts das Filtrat ein, so erhält man das genannte Salz. Es wird nochmals in Wasser gelöst, zur Vorsicht mit Aetzbaryt gekocht, vom Ueberschufs des letzteren durch Kohlensäure befreit und im Wasserbade eingeengt. Es krystallisirt in weifsen Blättchen, die sich in Wasser leicht lösen und enthält $3^1/_2$ Molecule Krystallwasser, das bei 150° entweicht. Es entspricht demnach lufttrocken der Formel

$$2\,(C_7H_4BaSO_6) + 7\,H_2O.$$

Eine Krystallwasserbestimmung gab :

	Gefunden	Berechnet
H_2O	15,15	15,14.

Das getrocknete Salz gab analysirt folgende Zahlen :

	Gefunden	$C_7H_4BaSO_6$
C	24,21	23,80
H	1,41	1,13
Ba	39,02	38,81
S	9,50	9,07.

Ein *basisches Barytsalz* scheidet sich als weifses amorphes Pulver bei der Wechselzersetzung des basischen Kalisalzes mit Chlorbaryum aus. Es entspricht getrocknet der Formel

$$2\,(C_7H_3SO_6)Ba_3.$$

	Gefunden	Berechnet
Ba	49,10	48,87.

Silbersalz. — Löst man in kochender freier Säure Silberoxyd bis zur Sättigung auf und filtrirt die noch heifse Flüssigkeit vom überschüssigen Silberoxyd, so scheiden sich nach dem Erkalten weifse Flocken aus, die unter dem Mikroscop deutliche Krystallisation zeigen. Das Salz besitzt kein Krystallwasser und ist sehr beständig. Nach der Analyse kommt ihm die Formel zu

$$C_7H_4Ag_2SO_6.$$

	Gefunden	$C_7H_4Ag_2SO_6$
Ag	50,24	50,00.

Das *Kupfersalz* erhielt ich durch Kochen der freien Säure mit kohlensaurem Kupfer. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb ein dunkelgrünes amorphes Pulver, dessen Analyse nach dem Trocknen bei 100° folgenden Kupfergehalt ergab :

	Gefunden	$C_7H_4CuSO_6$
Cu	22,83	22,69.

Das *Cadmiumsalz,* erhalten durch Lösen von kohlensaurem Cadmium in der freien Säure, bildet mikroscopische Krystalle, die sich in Wasser sehr leicht lösen. Lufttrocken hat es die Formel

$$C_7H_4CdSO_6 + 3\,H_2O.$$

Bei 130° getrocknet verliert es sein Krystallwasser.

Eine Cadmiumbestimmung des trockenen Salzes ergab :

	Gefunden	$C_7H_4CdSO_6$
Cd	33,93	34,15.

Das wasserhaltige Salz verlor beim Trocknen :

	Gefunden	Berechnet
H_2O	13,80	14,14.

Untersuchungen über die Kynurensäure und deren Zersetzungsproduct, das Kynurin;

von Dr. *O. Schmiedeberg* und Dr. *O. Schultzen*,

Professoren in Dorpat.

(Eingelaufen den 13. Juli 1872.)

Die Kynurensäure gehört zu den wohlcharakterisirten Körpern des Thierleibes, deren Zusammensetzung noch nicht festgestellt und deren Beziehungen zu bekannten Verbindungen noch vollkommen dunkel ist. Die Ursache, dafs dieser interessante und der genaueren Untersuchung so leicht zugängliche Körper bisher so unerforscht geblieben, ist jedenfalls die Schwierigkeit in der Beschaffung von gröfseren Mengen von Material. Da sich im Laufe der Jahre in unserem Besitze etwa 10 bis 12 Gramm dieses Körpers angesammelt hatten, unternahmen wir einige Versuche, um wenigstens die Formel und einige Beziehungen zu bekannten Körpergruppen festzustellen. Die Säure wurde bekanntlich von Liebig *) im Hundeharn entdeckt und in ihren chemischen Eigenschaften und wichtigsten Reactionen sehr genau und charakteristisch beschrieben.

In seiner zweiten Mittheilung **) über diese Substanz giebt Liebig an, dafs aus dem Barytsalz die Säure schon durch Kohlensäure gefällt werde, eine irrthümliche Angabe, für die wir weiter unten eine Erklärung geben werden.

Die Analysen stimmten annähernd zu der Formel

$$C_{16}NH_7O_5.$$

Schneider ***) berechnet aus der Analyse des Barytsalzes die Formel

$$C_{20}H_9NO_6.$$

Weitere analytische Bestimmungen liegen nicht vor; die unseren führten zu ganz anderen Resultaten.

Zur Darstellung der Säure aus Hundeharn dampft man denselben entweder direct oder nach Fällung mit Bleizuckerlösung und Entfernung des überschüssigen Blei's durch H_2S auf ein Dritttheil seines Volums ein, säuert mit Salz- oder Salpetersäure an und läfst tagelang an einem kühlen Ort stehen.

---

*) Diese Annalen **86**, 125.

) Daselbst **108, 354.

***) Gorup-Besanez, Handbuch der phys. Chemie II. Aufl. 255; Sitzungsberichte der Wiener Academie der Wissensch. **59**, 24.

Die abgeschiedene Kynurensäure trennt man von dem häufig mitfallenden feinkörnigen Schwefel und etwas Harnsäure, am Besten durch verdünntes Ammoniak, worin sie sich leicht löst, oder man versetzt den frisch entleerten Harn mit Salzsäure; die Löslichkeit der Säure ist so gering, dafs dadurch fast gar kein Verlust entsteht.

Die Reinigung der Kynurensäure bietet grofse Schwierigkeiten, weil ihr in ähnlicher Weise, wie der Harnsäure, Farbstoffe des Harns mit grofser Hartnäckigkeit anhaften. Am Leichtesten erhält man die Säure rein durch vielfach wiederholtes Auflösen in Ammoniak, Entfärben mit Blutkohle und Fällen der heifsen verdünnten Lösung mit Essigsäure; die Säure scheidet sich bei diesem Verfahren langsam in gröfseren, glänzenden, platten Nadeln aus, während die essigsaure Lösung bei jeder Operation ziemlich beträchtliche Mengen Farbstoff neben minimalen Mengen von Kynurensäure in Lösung behält.

Nach häufigem Wiederholen der Operation erhält man die Substanz in silberweifsen glänzenden Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser, welches erst bei 150° vollkommen entweicht; dieselbe ist in heifsem und kaltem, salpeter- und salzsäurehaltigem Wasser so gut wie unlöslich, ziemlich löslich in den concentrirten Säuren. In heifsem Alkohol löst sie sich nicht unbeträchtlich und scheidet sich beim Erkalten theilweise in feinen weifsen Nadeln aus; auch in Aether ist sie etwas löslich. Bei einer Temperatur von 264 bis 266° schmilzt sie unter lebhafter Gasentwickelung zu einem klaren braunen Liquidum, welches später nur langsam erstarrt.

Concentrirte Jodwasserstoffsäure verwandelt dieselbe bei 180° im zugeschmolzenen Rohr in compacte Prismen, ohne sie sonst zu verändern.

Mit Baryt bildet die Säure ein schwer lösliches, in glänzenden compacten farblosen Nadeln krystallisirendes neutrales Salz mit 3 Mol. Krystallwasser, welche erst zwischen 150 und 160° vollkommen entweichen. Mit Silber und anderen einwerthigen Metallen werden traitable Verbindungen nicht erhalten.

Das kynurensaure Baryum ist ziemlich schwer löslich in heifsem, wenig löslich in kaltem Wasser, wird aber durch überschüssiges Barythydrat leicht in Lösung erhalten, vielleicht durch Bildung eines basischeren oder wahrscheinlicher durch Bildung eines mehratomigen Salzes, da die Kynurensäure wahrscheinlich zweimal die Gruppe OH enthält. Wenn man durch die überschüssigen Baryt enthaltende Lösung Kohlensäure leitet, so wird sämmtlicher überschüssige Baryt und zugleich auch der gröfste Theil des jetzt neutralen Salzes mitgefällt, welches jedoch durch siedendes Wasser vom Baryumcarbonat

getrennt werden kann. Diese Erscheinung hat wohl Liebig zu dem Glauben veranlafst, dafs die Kynurensäure aus ihrem Baryumsalz durch Kohlensäure abgeschieden werde.

Die Analysen der freien Säure und des Barytsalzes führen zu folgenden Formeln :

$C_{20}H_{14}N_2O_6 + 2\,H_2O$ = Kynurensäure.

$C_{20}H_{12}N_2O_6Ba + 3\,H_2O$ = kynurens. Baryum.

I. 1,2131 Grm. im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Kynurensäure verloren bei 150° 0,1065 H_2O.

II. 1,2279 Grm. ebenso behandelt 0,1128 H_2O.

III. 0,2500 Grm. bei 150° getrockneter Kynurensäure gaben mit CuO im Sauerstoffstrom verbrannt 0,0892 H_2O und 0,5830 CO_2.

IV. 0,2377 Grm. Substanz gaben in derselben Weise verbrannt 0,0843 H_2O und 0,5530 CO_2.

V. 0,9662 Grm. kynurensaures Baryum, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 160° 0,0905 H_2O.

VI. 0,6009 Grm. ebenso behandelt verloren 0,0552 H_2O.

VII. 1,6622 Grm. ebenso behandelt verloren 0,1550 H_2O.

VIII. 0,2652 Grm. wasserfreies kynurensaures Baryum gaben 0,1213 $BaSO_4$.

IX. 0,4441 Grm. wasserfreies kynurensaures Baryum gaben 0,2009 $BaSO_4$.

X. 0,3136 Grm. wasserfreies kynurensaures Baryum gaben 0,1413 $BaSO_4$.

XI. 0,3032 Grm. trockenes kynurensaures Baryum gaben mit chromsaurem Blei und Sauerstoff 0,0671 H_2O und 0,5004 CO_2.

XII. 0,5189 Grm. wasserfreier Kynurensäure lieferten 33,2 CC. N bei 759,0 MM. Druck und 21,0° C. über Wasser abgelesen, also gefunden N = 7,27 pC.

I. *Kynurensäure.*

	Berechnet		Gefunden				
			III.	IV.	I.	II.	XII.
C_{20}	240	63,49	63,60	63,44	—	—	—
H_{14}	14	3,70	3,90	3,93	—	—	—
N_2	28	7,51	—	—	—	—	7,27
O_6	96	—	—	—	—	—	—
$2\,H_2O$	36	8,70	—	—	8,77	9,1	—

II. *Kynurensaures Baryum.*

	Berechnet		Gefunden						
			V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
C_{20}	240	46,78	—	—	—	—	—	—	46,52
H_{12}	12	2,33	—	—	—	—	—	—	2,46
N_2	28	5,45	—	—	—	—	—	—	—
O_6	96	—	—	—	—	—	—	—	—
Ba	137	26,70	—	—	—	26,88	26,57	26,49	—
$3\,H_2O$	54	9,52	9,36	9,38	9,33	—	—	—	—

Es gelang uns nicht, wohlcharakterisirte Salze mit mehr oder weniger Baryt, als das hier analysirte, zu erhalten; die Zahlen der Analyse würden daher eben so gut auf eine einbasische Säure von der Formel $C_{10}H_7NO_3$ passen. Jedoch bestimmten uns zur Verdoppelung der Formel die Platin- und Goldverbindung einer sehr schönen und beständigen Base, welche aus der Kynurensäure einfach durch Abspaltung von Kohlensäure quantitativ gewonnen werden kann, so wie die Dampfdichte dieser Substanz.

Kynurin.

Erhitzt man trockene reine Kynurensäure im Luft- oder Sandbade vorsichtig auf 265° C., so schmilzt dieselbe unter reichlicher Entwickelung ganz reiner Kohlensäure zu einem braunen Liquidum. Wenn man dieses nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, so löst sich Alles leicht bis auf einen geringen kohligen Rest und etwas unveränderte Kynurensäure. Durch etwas Blutkohle gelingt die Entfärbung der Lösung leicht und aus dem Filtrat scheiden sich bei geeigneter Concentration und längerem Stehen in der bedeckten Schale wunderschöne glashelle, zu Drusen vereinigte Prismen aus, welche mit kaltem Wasser ohne erheblichen Verlust gewaschen werden können, sich aber beim gelindesten Erwärmen sofort in der Mutterlauge auflösen.

Die Krystalle sind wasserfrei, luftbeständig, von neutraler Reaction, ziemlich leicht löslich in Alkohol, binden bei längerem Stehen an der freien Luft etwas Kohlensäure.

Mit Salzsäure liefern sie ein in farblosen Nadeln krystallisirendes wasserhaltiges Salz, welches mit Platin und Goldchlorid sehr schön krystallisirende Verbindungen giebt.

Der Schmelzpunkt der Base liegt bei 201° C.

Die Analyse der Substanz und deren Verbindungen führte zu folgenden Formeln:

$$C_{18}H_{14}N_2O_2 = \text{Kynurin.}$$

$$C_{18}H_{14}N_2O_2 + 2\,HCl + 2\,H_2O.$$

$$C_{18}H_{14}N_2O_2 + 2\,HCl + PtCl_4.$$

I. 0,1917 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt 0,0873 H_2O und 0,5257 CO_2.

II. 0,1437 Grm. gaben ebenso behandelt 0,0653 H_2O und 0,3948 CO_2.

III. 0,1859 Grm. Platinsalz gaben 0,0535 Platin.

IV. 0,2474 Grm. Platinsalz gaben 0,0692 Platin.

V. 0,3168 Grm. chlorwasserstoffsaures Salz verloren bei 115° C. 0,0278 H_2O.

VI. 0,2890 Grm. desselben Salzes gaben 0,0582 HCl.

Kynurin.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{18}	216	74,48	74,77	74,91
H_{14}	14	4,82	5,06	5,12
N_2	28	—	—	—
O_2	32	—	—	—

Für das Platinsalz

	Berechnet	Gefunden	
Pt	28,19	28,32	27,9

Für das chlorwasserstoffsaure Salz

	Berechnet	Gefunden
HCl	20,11	20,13
H_2O	9,07	8,77.

Dafs die beiden vorstehend beschriebenen Körper der aromatischen Reihe angehören, geht aus ihrer Formel und ihren Reactionen mit Sicherheit hervor. Ihre Constitution wird sich bei weiteren Versuchen ergeben.

Dorpat, den 24. Juni 1872.

Berichtigung.

In diesen Annalen **150**, 15 habe ich eine von Herrn Prinzhorn ausgeführte Analyse der Trisalicylosalicylsäure angeführt, bei welcher es heifst :

1. 0,2702 Grm. aus v. Gilm's acetylirter Salicylsäure gaben 0,679 CO^2 und 0,0962 H^2O.

Statt dessen mufs es nach Herrn Prinzhorn's, mir und der Redaction dieser Annalen vorliegendem Journal heifsen :

0,2702 Grm. aus von v. Gilm's acetylirter Salicylsäure gaben 0,674 CO^2 und 0,0692 H^2O.

Die Resultate der Analysen vergleichen sich demnach mit der Formel der Trisalicylsäure, wie folgt :

			Prinzhorn		
			1.	2.	3.
28 C	336	67,47	68,03	67,96	67,11
18 H	18	3,61	3,95	4,07	4,07
9 O	144	28,92	—	—	—
$C^{28}H^{18}O^9$	498	100,00.			

Dieser Fehler bedurfte der Berichtigung, da H. Schiff*) demselben Gründe gegen die Existenz der Trisalicylosalicylsäure entnimmt.

Ich bin zu meinem Bedauern zur Zeit nicht in der Lage, durch eine wiederholte Untersuchung der condensirten Salicylsäuren diejenigen Punkte meiner Arbeit aufzuklären, welche durch Schiff's Untersuchung etwa zweifelhaft geworden sein könnten. Dafs die von mir gegebene Formel der Salicylosalicylsäure die Bildung dieses Körpers unter Austritt von Essiganhydrid schwierig erklärt, mufs allerdings zugegeben werden. Aber andererseits ist nicht einzusehen, wie eine Säure von der Formel $O\begin{cases}C^6H^4 . CO . O . H\\C^6H^4 . CO . O . H\end{cases}$ durch Ammoniak in Salicylamid und salicylsaures Ammoniak übergeführt werden kann; überhaupt ist die leichte Zerlegbarkeit der Säuren, welche unter Austritt von Wasser aus der Salicylsäure entstehen, mit H. Schiff's Formel schwer vereinbar. Wäre die Untersuchung jetzt nochmals auszuführen, so würde ich der Frage, ob beim Erhitzen von Acetylosalicylsäure Essiganhydrid allein oder neben Essigsäure auftritt, eine gröfsere Aufmerksamkeit zuwenden, als es geschehen sein mag.

Hannover, 15. Juli 1872. K. Kraut.

---

*) Diese Annalen 163, 223.

Ausgegeben am 31. August 1872.

Mittheilungen aus dem Laboratorium von Prof. Dr. J. Wislicenus in Zürich.

(Eingelaufen den 21. Juli 1872.)

XIV. Ueber die Einwirkung von Natrium auf krystallinisches Dibrombenzol;

von Dr. *F. Riese* *).

Im Jahre 1869, in welchem die nachstehend referirten Untersuchungen ausgeführt wurden, war noch einiger Grund vorhanden, das bei der Einwirkung von Brom auf Benzol in der Wärme entstehende Dibrombenzol als die Ortho-Verbindung anzusehen. Seither mufste allerdings diese Meinung fallen gelassen werden, namentlich als V. Meyer **) durch Umwandlung desselben in ein Dimethylbenzol und Oxydation des letzteren zu Terephtalsäure die 1 : 4 oder Para-Stellung der beiden Bromatome mindestens höchst wahrscheinlich gemacht hatte. Unter dem Eindrucke der alten, damals noch nicht als unhaltbar erkannten Anschauung schien es mir von Interesse, den Versuch zu machen, durch Einwirkung von Natrium auf das Dibrombenzol ein polymeres Phenylen darzustellen. Möglicherweise konnten drei Gruppen des letzteren

*) Die beiden nachstehenden Arbeiten des Herrn Riese, in der Inauguraldissertation des Verfassers um Ostern 1869 publicirt, sind nur durch kurze Referate in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft und der Zeitschrift für Chemie in weiteren Kreisen bekannt geworden. Zwei Anfragen von Fachgenossen bestimmen mich, noch nachträglich die in Folge Verlustes eines für die Annalen bestimmten Manuscriptes unterlassene ausführlichere Veröffentlichung nachzuholen. *J. W.*

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 3, 753.

zu einem Molecule zusammentreten und dadurch einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{18}H_{12}$, das *Chrysen* oder ein Isomeres liefern :

```
          HC—CH                                              HC—CH
         //    \\                                           //    \\
       HC        CH                                       HC        CH
         \      /                                           \      /
          C==C                                               C==C
          Br  Br                                            /      \
HC—C—Br        Br—C—CH      +6Na==6NaBr+              HC—C          C—CH
//    \\        //    \\                              //    \\      //    \\
HC      C—Br Br—C       CH                           HC       C—C        CH
 \     /          \     /                             \      /    \     /
  C==C             C==C                                C==C        C==C
  H   H            H   H                               H   H       H   H
```

Die angestellten Versuche haben allerdings, wie heute leicht vorauszusehen wäre, zu dem gehofften Resultate *nicht* geführt, indefs doch einige Ergebnisse geliefert, welche der Veröffentlichung werth sein mögen.

Da ich zunächst gröfsere Mengen von Dibrombenzol darzustellen hatte, bot sich mir die Gelegenheit, neben dem bekannten krystallinischen Körper die Bildung eines isomeren Productes bei der Einwirkung von Brom auf Benzol nachzuweisen.

Das von Riche und Bérard *) angegebene Verfahren, Kochen von Benzol mit einem Bromüberschusse während längerer Zeit, ist jedem anderen vorzuziehen. Da Caoutchouc- und Korkverbindungen nicht anwendbar sind, so ersetzte ich den Rückflufskühler durch eine an den verengten Hals einer grofsen Retorte angeschmolzene ein Meter lange Glasröhre, welche mit Fliefspapier umwickelt und durch auftropfendes Wasser gekühlt wurde. Nachdem die Materialien, 1 Theil Benzol auf 8 Theile Brom, durch ein langes Trichterrohr unter guter Abkühlung eingetragen worden waren, wurde mit aufwärtsgerichtetem Rohre 36 bis 48 Stunden lang im

*) Diese Annalen 133, 51.

Sieden erhalten; die entweichenden Bromwasserstoffdämpfe wurden durch Wasser absorbirt. Später wurde der verlängerte Retortenhals abwärts gerichtet, der Bromüberschufs gröfstentheils abdestillirt und das rückständige Flüssigkeitsgemenge ausgegossen. Beim Erkalten schied dasselbe eine reichliche Krystallisation von Dibrombenzol aus, von welchem der flüssig gebliebene Antheil, welcher noch viel Brom enthielt, abgegossen wurde. Durch wiederholtes Abdestilliren und darauf folgendes Schütteln mit heifser Natronlauge wurde das Brom vollständig entfernt und die helle ölige Flüssigkeit der Krystallisation überlassen. Das reichlich ausgeschiedene krystallinische Dibrombenzol war noch von einer gelblichen öligen Flüssigkeit *) durchdränkt, von welcher es durch scharfes Auspressen befreit werden konnte. In ihr fand sich das isomere Dibrombenzol in noch unreinem Zustande.

Zur Reinigung des krystallinischen α-Dibrombenzols wandte ich mit bestem Erfolge die Destillation mit Wasser an, mit dessen Dämpfen es sehr reichlich und von Anfang bis Ende schneeweifs übergeht, während im Destillationsgefässe eine schwarze schmierige Masse zurückbleibt. Einmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist genügt, um es rein und in prachtvollen Krystallen zu erhalten. Es schmilzt nun bei 89° und siedet bei 219° (corrig.), wie auch von Couper schon angegeben worden ist.

Zur Ausführung der Entbromung des Dibrombenzols empfahl sich selbstverständlich das treffliche, von Fittig bei seinen Synthesen aromatischer Kohlenwasserstoffe angewendete und später verbesserte **) Verfahren.

---

*) β-Dibrombenzol. Siehe die folgende Mittheilung.

) Diese Annalen **144, 277.

In Aether, der durch mehrtägiges Stehen über Chlorcalcium und Abdestilliren über demselben entwässert worden war, wurde etwa das doppelte der für das anzuwendende Dibrombenzol theoretisch nothwendigen Menge Natrium in feinen Scheibchen eingetragen. Der Aether wurde am aufgerichteten Kühler einige Zeit mit dem Natrium im Sieden erhalten, weil sich beim Erwärmen noch lebhafte Wasserstoffentwickelung zeigte, wenn auch in der Kälte das vollständige Aufhören derselben die Bindung alles Wassers und Alkohols anzudeuten schien. Es wurde sodann das im Luftbad bei 50 bis 60° sorgfältig getrocknete Dibrombenzol unter äufserer Abkühlung eingetragen. Unerwarteterweise erwies sich letztere als völlig überflüssig, indem sogar nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad die Reaction nur sehr allmälig eintrat. Der Beginn derselben charakterisirt sich durch das Erscheinen kleiner schwarzer Punkte auf dem Natrium, die allmälig an Zahl zunehmen, wobei die Flüssigkeit in mäfsiges freiwilliges Sieden geräth, bis schliefslich nach etwa 5 bis 7 Stunden das Metall ganz mit einer aufgelockerten grünlichschwarzen Masse bedeckt ist und mit Beendigung der Reaction der Kolbeninhalt sich wieder abkühlt. Bei dem voraussichtlich hohen Siedepunkt des zu erwartenden Kohlenwasserstoffs erschien es zweckmäfsiger, durch Lösungsmittel denselben vom unangegriffenen Natrium und Bromnatrium zu trennen, statt nach Fittig das Product unmittelbar abzudestilliren. Der Kolbeninhalt wurde somit mehrmals mit entwässertem *) Aether ausgezogen, der Aether verdunstet und eine Probe des braunen halbfesten Rückstandes mit eingesenktem Thermometer destillirt. Nachdem gegen 100° einige Tropfen

*) Gewöhnlicher käuflicher Aether erwies sich hierzu als unbrauchbar, da beim Zusammenkommen damit die Masse aufquoll und eine schlammige Beschaffenheit annahm, die die Extraction sehr hinderte.

einer farblosen Flüssigkeit, die nach Geruch und Flüchtigkeit sich als Benzol erwies, übergegangen waren, zeigte sich erst gegen 300° eine geringe Menge eines, im Retortenhalse krystallinisch erstarrenden, kaum gefärbten Destillats. Nachdem hierauf die Temperatur bis über den Siedepunkt des Quecksilbers gestiegen war, ging wiederum ein wenig eines festen, bei ziemlich hoher Temperatur schon erstarrenden, stark gefärbten und etwas schmierigen Productes über. Die Hauptmasse des Retorteninhaltes erwies sich aber als nicht unzersetzt flüchtig; sie färbte sich schwarz, entwickelte reichlich Bromwasserstoff und hinterliefs schliefslich beim Erhitzen bis fast zum Glühen viel aufgeblähte Kohle.

Die geringe Menge des zuerst übergegangenen krystallinischen Products liefs sich aus Alkohol umkrystallisiren und zeigte sich frei von Brom *), wogegen eine Probe des ursprünglichen Reactionsproductes einen sehr starken Gehalt an demselben ergab.

Da somit nicht alles Brom des Dibrombenzols durch das Natrium herausgenommen worden war, woraus sich auch die geringe Energie der Reaction erklärt, so versuchte ich durch Veränderung der Bedingungen ein günstigeres Resultat zu erzielen.

Ein Versuch, als Lösungsmittel des Dibrombenzols Benzol wegen seines höheren Siedepunktes, der eine energischere Einwirkung erwarten liefs, zu verwenden, zeigte die auffallende Thatsache, dafs selbst nach sechsstündigem Sieden gar keine Einwirkung stattfand, vielleicht in Folge eines geringen gelben Ueberzugs, mit dem das Natrium sich bald bedeckte.

*) In derartigen Fällen prüft man auf Brom am Einfachsten durch Zusammenschmelzen mit einem Körnchen Natrium; nach dem Lösen in Wasser und Ansäuern wird das Brom durch Silberlösung nachgewiesen.

Bei directem Zusammenschmelzen von Dibrombenzol und Natrium verlief dagegen die Reaction zu energisch, unter Erglühen und Verkohlung der Masse.

Ein Versuch mit feinpulverigem Silber, in welchem Wislicenus *) für die Gruppe der Fettkörper ein treffliches Mittel zur Verkettung der Molecule durch Herausnahme von Jod gefunden hat, ergab nur ein negatives Resultat, indem dasselbe mit Dibrombenzol zum Sieden erhitzt ganz unverändert bleibt, was theils durch die festere Bindung der Halogene in der aromatischen Gruppe, theils durch die geringere Affinität zwischen Silber und Brom als zwischen Silber und Jod sich erklärt. Stärkeres Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr wurde nicht versucht, da schon beim Siedepunkt des Dibrombenzols das Silber sich stark zusammenballte und seine für die Einwirkung günstige feine Zertheilung verlor.

Obgleich sich somit kein Mittel finden liefs, das die Bindung alles Broms bewirkt hätte, so schienen mir doch die mittelst Natrium in ätherischer Lösung erhaltenen Producte weiterer Untersuchung werth zu sein. Bei der Unanwendbarkeit der Destillation zu deren Trennung versuchte ich dieselbe mittelst verschiedener Lösungsmittel zu bewerkstelligen. Hierbei zeigte sich bald eine grofse Schwierigkeit, indem die einzelnen Producte in Lösungsmitteln, in denen ein Theil von ihnen isolirt unlöslich ist, sich doch gegenseitig in Lösung zu halten vermögen, während andererseits durch Ausfällen oder Auskrystallisiren eines dieser Körper ein Theil der anderen, der seinen Löslichkeitsverhältnissen nach in dem vorhandenen Mittel gelöst bleiben könnte, mit ausgeschieden wird.

Der dunkelbraune, etwas eingedampfte ätherische Auszug des Reactionsproductes wurde mit viel Alkohol versetzt, wodurch sofort eine gelbbraune amorphe Masse niederfiel, während

*) Diese Annalen **149**, 220.

die überstehende Flüssigkeit nur weingelb gefärbt blieb. Aus letzterer wurde durch Eindampfen und Erkaltenlassen eine moosartige Krystallisation erhalten, die aber nach dem Abpressen beim Wiedererhitzen mit Alkohol sich nur theilweise löste, während der Rückstand nur in Aether löslich war. Jede weitere Krystallisation liefs wieder einen solchen Rückstand, so dafs schliefslich fast die ganze Menge in einen in Alkohol leicht- und in einen darin unlöslichen Antheil annähernd getrennt war. Prüfungen auf Brom ergaben in dem ersteren einen ziemlich geringen, im letzteren einen gröfseren Bromgehalt; beide lieferten beim Erhitzen krystallinisch erstarrende Destillate, der schwerer lösliche Theil jedoch unter stärkerer Zersetzung, wonach in denselben die Hauptmenge des in der ursprünglichen alkoholischen Lösung noch vorhandenen amorphen bromhaltigen Productes übergegangen zu sein schien.

Da ich beobachtet hatte, dafs der von den Lösungen abdestillirte Alkohol beim Mischen mit Wasser einige weifse Krystallflitterchen abschied, so glaubte ich erwarten zu können, dafs bei Destillation mit Wasser noch mehr von diesem flüchtigen Körper übergehen werde, wie ja viele Substanzen mit Wasser in weit gröfserer Menge verdampfen als mit Alkohol, so z. B. das Anilin, obgleich dasselbe in letzterem leicht, in Wasser fast unlöslich ist. Der Versuch bestätigte diese Erwartung. Nach Vereinigung der in Alkohol ungelöst gebliebenen Antheile mit dem beim Verdunsten der Mutterlaugen bleibenden Rückstande wurden dieselben in der oben gelegentlich der Reinigung des α-Dibrombenzols erwähnten Weise mit Wasser destillirt, so lange noch feste Substanz überging. Es schied sich in der Vorlage ein schneeweifser krystallinischer Körper von aromatischem Geruch ab, der abfiltrirt und getrocknet wurde. Derselbe enthielt kein Brom und war unzersetzt flüchtig. Bei der Destillation mit eingesenktem Thermometer, die wegen der geringen Menge Substanz nur annähernde

Resultate liefern konnte, ging fast die ganze Menge zwischen 237 und 239° (corr. 242 und 244°) über. Eine Bestimmung des Schmelzpunktes ergab denselben bei 69°. Bei der Elementaranalyse erhielt ich folgende Resultate :

0,2599 Grm. Substanz gaben 0,8868 CO_2, entsprechend 0,2419 C, und 0,1540 H_2O, entsprechend 0,0171 H.

Diese Zahlen, sowie der Schmelzpunkt und Siedepunkt stimmen unerwarteterweise mit der Zusammensetzung und den Eigenschaften des *Diphenyls* überein :

	Berechnet		Gefunden
C_{12}	144	93,51	93,07
H_{10}	10	6,49	6,57
	154	100,00	99,64.

Die Möglichkeiten für die Erklärung der Entstehung desselben aus Dibrombenzol werde ich weiter unten besprechen; jedenfalls ist es nur als ein Nebenproduct der Reaction anzusehen, da seine Menge im Vergleich zum angewandten Material aufserordentlich gering war.

Nach der Entfernung des Diphenyls blieb im Siedegefäfs eine gelbliche amorphe Masse zurück, von der eine Probe beim Erhitzen unter gleichzeitiger Schwärzung ein schon bei hoher Temperatur krystallinisch erstarrendes Destillat gab. Da Versuche, aus der amorphen Masse durch Umkrystallisiren reine Producte zu erhalten, wiederum an den oben erwähnten Schwierigkeiten scheiterten, so mufste der in der Hitze zersetzbare Antheil geopfert werden, um durch Destillation wenigstens die eine Hälfte des Gemisches zu gewinnen. Es wurde daher die ganze Menge desselben destillirt und mittelst eines durch die Retorte geleiteten Kohlensäurestromes das Uebergehen der Dämpfe befördert, da dieselben zufolge ihres offenbar sehr hohen Siedepunktes sich gröfstentheils im Bauch der Retorte schon verdichteten. Es wurde so eine nicht bedeutende Menge einer bräunlich gefärbten, krystallinischen, von einer klebrigen Flüssigkeit durchtränkten Masse erhalten,

die durch wiederholte Destillation, welche in so kleinem Mafsstabe am besten in einem doppelt gebogenen, zugleich als Siedegefäfs und Vorlage dienenden Reagensglase vorgenommen wird, von einem Theil der bromhaltigen Schmieren befreit wurde, indem letztere als zersetzter schwarzbrauner Rückstand hinterblieben. Verschiedene Versuche, den immer noch feuchten und gefärbten krystallinischen Körper völlig zu reinigen, ergaben als zweckmäfsigstes Verfahren, denselben mit etwas Ligroïne, worin er schwer-, die schmierige Verunreinigung dagegen leichtlöslich ist, zu einem Brei zu zerreiben und diesen zwischen Fliefspapier auszupressen. Hierauf genügt noch eine Destillation und ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus Benzol, um den Kohlenwasserstoff rein zu erhalten. Zwei aufeinanderfolgende Krystallisationen zeigten beide den Schmelzpunkt 201° (corr. 205°). Bei der Verbrennung ergab sich in Folge der Schwerverbrennlichkeit der ausgeschiedenen Kohle bei den ersten Analysen (I. und II.) stets ein zu niedriger Kohlenstoffgehalt.

I. 0,2726 Grm. Substanz gaben 0,9175 CO_2 = 0,2502 C, und 0,1476 H_2O = 0,0164 H.

II. 0,2795 Grm. Substanz gaben 0,9517 CO_2 = 0,2586 C, und 0,1547 H_2O = 0,0191 H.

	I.	II.
C	91,79	92,88
H	6,02	6,16
	97,81	99,04.

Diese beiden Analysen geben bei ziemlichen Abweichungen im Kohlenstoffgehalt doch sowohl unter sich als mit der nachfolgenden dritten übereinstimmende Zahlen für den Wasserstoff. Es bedurfte bei letzterer der ganzen Hitze des trefflichen Erlenmeyer'schen Ofens, um schliefslich eine vollständige Verbrennung zu erzielen.

III. 0,1540 Grm. Substanz gaben 0,5800 CO_2 = 0,1445 C, und 0,0866 H_2O = 0,0096 H; diefs ergiebt den Procentgehalt zu

	III.
C	93,82
H	6,23
	100,05.

Die hieraus sich berechnende einfachste Formel C_9H_7 verlangt 93,91 pC. Kohlenstoff und 6,09 pC. Wasserstoff, während dem Triphenylen, das ich zuerst vor mir zu haben glaubte, 94,74 pC. C und 5,26 pC. H zukommen. Die Formel C_9H_7 ist übrigens mit Rücksicht auf die physikalischen Eigenschaften dieses Kohlenwasserstoffs, mehr noch aber einem weiter unten zu beschreibenden Versuch zufolge, wonach derselbe als *Diphenylbenzol* oder Diphenylphenylen $C_6H_4\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\end{cases}$ aufzufassen ist, auf $C_{18}H_{14}$ zu verdoppeln.

Das Diphenylbenzol schmilzt, wie erwähnt, bei 205°; eine genaue Bestimmung des Siedepunktes war nicht möglich, indem derselbe hoch über 360° liegt; da es jedoch andererseits in einem Probirröhrchen in den Dampf von siedendem Schwefel (440°) gebracht lebhaft kocht, so läfst sich als Siedepunkt des Diphenylbenzols annähernd 400° bezeichnen. Es ist selbst in siedendem Alkohol gar nicht, kaum in Aether löslich; etwas mehr wird es von Ligroïne und noch mehr von Benzol aufgenommen, in welch letzterem es in der Hitze leicht löslich ist, so dafs eine kochend gesättigte Lösung beim Abkühlen zu einem compacten Kuchen erstarrt. In hohem Grade wird durch die Anfangs beigemengte Schmiere die Löslichkeit in allen Mitteln erhöht, weshalb auch die Ausbeute an reinem Product aus der ohnehin schon kleinen Menge des ersten rohen Destillats eine sehr geringe ist. Aus verdünnter Lösung in Benzol krystallisirt das reine Diphenylbenzol in kleinen weifsen, büschelförmig gruppirten platten Nadeln. Es besitzt in der Kälte gar keinen und auch erhitzt nur einen schwachen Geruch, ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und sublimirt schon beim Schmelzpunkt in kleinen irisirenden Flitterchen.

Das Hauptproduct der Reaction zwischen Natrium und α-Dibrombenzol ist übrigens weder das Diphenylbenzol noch das Diphenyl; es sind diefs die bräunlichen, amorphen und bromhaltigen Producte, aus denen es mir nicht gelungen ist, ein einzelnes wohlcharakterisirtes abzuscheiden. Ein grofser Theil derselben bleibt bei der Extraction des Reactionsproductes mit Aether ungelöst zurück, während ein Theil in Lösung geht und durch Zusatz von Alkohol, wie schon erwähnt, gefällt wird. Dabei reifst es eine kleine Menge Diphenyl und Diphenylbenzol mit nieder, die sich durch successive Destillation der Masse mit Wasser und für sich allein erkennen lassen. Der aus der ätherischen Lösung durch Alkohol fällbare und der beim Bromnatrium und Natrium zurückbleibende Körper scheinen ihren Eigenschaften nach dasselbe Product zu sein. Beide sind in Aether und Ligroïne kaum, leicht aber in Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich und werden aus diesen Lösungen durch die zuerst genannten Flüssigkeiten wieder unkrystallinisch niedergeschlagen, wobei jedoch eine geringe Menge eines ähnlichen, aber weicheren Körpers in Lösung bleibt; letzterer scheint derselbe zu sein, der in der früher erwähnten alkoholischen Lösung neben Diphenyl und Diphenylbenzol enthalten war. Das mittelst Benzol aus dem Gemisch von Natrium und Bromnatrium ausgezogene und durch Ligroïne wieder gefällte Product, das ein ockerfarbiges, bei 200° noch nicht schmelzendes, beim Reiben stark electrisch werdendes Pulver darstellt, wurde analysirt.

I. 0,3341 Grm. ergaben 0,9493 CO_2 = 0,2589 C, und 0,1224 H_2O = 0,0136 H.

II. 0,4189 Grm. nach Carius im zugeschmolzenen Rohr oxydirt gaben 0,1750 AgBr = 0,0745 Br.

III. 0,4066 Grm. durch Schmelzen mit Soda und Salpeter oxydirt gaben 0,1680 AgBr = 0,0715 Br.

Hieraus berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung :

	I.	II.	III.
C	77,49	—	—
H	4,07	—	—
Br	—	17,78	17,58.

Auf die Resultate dieser Analysen werde ich unten zurückkommen.

Was nun die Constitution des bereits als Diphenylbenzol bezeichneten Kohlenwasserstoffs betrifft, so war leicht die aus der Analyse gezogene Vermuthung über seine Constitution durch einen Versuch zu prüfen. War die Formel $C_6H_4\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\end{cases}$ richtig, so war zu erwarten, dafs bei Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von einem Molecul Dibrombenzol mit zwei Moleculen Monobrombenzol eine gröfsere Menge desselben entstehe, als aus ersterem allein, nach der Gleichung :

$$C_6H_4Br_2 + 2\,C_6H_5Br + 2\,Na_2 = C_6H_4\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\end{cases} + 4\,NaBr.$$

Der Versuch bestätigte diese Erwartung vollkommen. Um unter ganz gleichen Bedingungen zu arbeiten, wurde die Reaction auch mit Dibrombenzol allein noch einmal wiederholt, damit der Kohlenwasserstoff in beiden Fällen auf genau die gleiche Weise abgeschieden werden konnte. Es wurden einerseits 70 Grm. Dibrombenzol, andererseits eben so viel desselben gemischt mit 100 Grm. Monobrombenzol in der früher beschriebenen Weise der Einwirkung von Natrium unterworfen. Der Procefs verlief bei Gegenwart von Monobrombenzol viel energischer, so dafs sogar zeitweise äufsere Abkühlung nöthig wurde. Die Producte beider Reactionen wurden dann mit Benzol extrahirt und die nach dem Abdunsten desselben bleibenden Rückstände mit eingesenktem Thermometer destillirt, und das bis 300° Uebergehende, das nur aus Diphenyl bestand, für sich aufgefangen. Die Menge desselben aus den gemischten Bromüren war ziemlich beträchtlich, während aus dem Dibrombenzol allein wieder nur sehr wenig erhalten

wurde. Dann wurde das Thermometer entfernt, durch den Tubulus ein Strom Kohlensäure durch die Retorte geleitet und weiter erhitzt, bis die flüssige schwarze Masse in der Retorte anfing wieder fester zu werden und in aufgeblähte Kohle überzugehen. Aus dem Gemenge von Mono- und Dibrombenzol wurden so 12,5 Grm., aus dem letzteren allein 2,5 Grm. des rohen Kohlenwasserstoffs erhalten. Nach der auf die oben beschriebene Art ausgeführten Reinigung zeigte sich dieser Unterschied weniger stark, jedoch immerhin noch evident, indem in einem Falle 2,4, im anderen 0,9 Grm. des fast absolut reinen Productes erhalten wurden; letzterer Umstand hatte seine Ursache darin, dafs das aus den gemischten Bromüren erhaltene Destillat ein wenig mehr schmierige Beimengung enthielt, die bei der Reinigung einen gröfseren Verlust an krystallinischer Substanz herbeiführte. Dafs die aus beiden Reactionen hervorgehenden Producte identisch sind, bewies eine nach vollständiger Reinigung vorgenommene Schmelzpunktsbestimmung, welche bei beiden 205° (corrigirt) ergab. Dieses Resultat spricht entscheidend für die aufgestellte Formel. Auch würde vielleicht bei einer geringen Veränderung der Ausführung eine noch weit gröfsere Ausbeute erzielt worden sein; da nämlich die Einwirkung des Natriums auf Dibrombenzol erst nach längerer Zeit, auf Monobrombenzol dagegen sehr bald eintritt, so verging jedenfalls einige Zeit, in der nur das letztere derselben ausgesetzt war, woher auch die bedeutende Menge Diphenyl stammt; erst später, als nur noch wenig Monobrombenzol vorhanden war, begann die Betheiligung des Dibrombenzols an der Reaction und damit auch die Bildung des Diphenylbenzols. Diefs wäre vielleicht dadurch zu vermeiden, dafs das erstere erst dann allmälig zugesetzt würde, wenn die Einwirkung auf das Dibrombenzol bereits begonnen hätte.

Neben diesem synthetischen Versuch hätte vielleicht auch ein anderer mehr analytischer eine weitere Bestätigung der aufgestellten Formel geliefert; ein Oxydationsversuch hätte nämlich vielleicht durch Bildung einer Phtalsäure, wahrscheinlich Terephtalsäure, das Vorhandensein zweier Seitenketten noch evidenter dargethan. Leider reichte jedoch die geringe Menge Material hierzu nicht aus. Dagegen ergeben sich auch noch weitere Gründe für die Formel $C_6H_4\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\end{cases}$. Das Diphenyl, das mit dem Diphenylbenzol insofern grofse Aehnlichkeit in der Constitution hat, als es einfach-, letzteres zweifach-phenylirtes Benzol darstellt, bildet mit Pikrinsäure keine Verbindung; eben so gelang es mir auch nicht, durch Vermischen einer gesättigten Lösung meines Kohlenwasserstoffs in Benzol mit einer concentrirten Pikrinsäurelösung eine krystallinische Abscheidung zu erhalten. Endlich erlauben auch die Siedepunktsverhältnisse vielleicht einen Schlufs in dieser Richtung. Benzol siedet bei 82°, Diphenyl bei 240° und Diphenylbenzol bei etwa 400°; die Differenzen in dieser Reihe betragen je etwa 160°, um welche Zahl sonach der Eintritt je eines Phenyls in das Benzol den Siedepunkt zu erhöhen scheint.

Die Frage nun, in welcher Weise die beiden Kohlenwasserstoffe im vorliegenden Falle entstanden seien, ist mit völliger Sicherheit jedenfalls nicht zu entscheiden, sondern läfst nur Vermuthungen zu. Das Eigenthümliche und Unerwartete, die Bildung des Phenylrestes statt des a priori allein zu erwartenden Phenylens, läfst sich jedenfalls nicht durch die einfache Annahme eines Gehaltes des Dibrombenzols an Monobrombenzol erklären, da letzteres nach dem mitgetheilten Reinigungsverfahren vollständig ausgeschlossen war; eben so wenig genügt die Annahme einer Bildung von Monobrombenzol aus dem Dibrombenzol durch Wasserstoff im Status

nascens, der aus nicht völlig entwässertem Aether entstanden sein könnte. Die Bildung der beiden Kohlenwasserstoffe mufs somit jedenfalls mit der der bromhaltigen Producte in Zusammenhang gebracht werden. Es geschah nur in dieser Absicht, dafs ich die angeführte Analyse derselben ausgeführt habe, die ja bei dem völligen Mangel an Kennzeichen einer reinen Substanz sonst keinen Werth haben konnte. Die bei der Analyse gefundenen Zahlen (C = 77,5 pC., H = 4,1 pC. und Br = 17,7 pC.) stimmen annähernd zur Formel eines einfach-gebromten polymeren Phenylens, des Monobrompentaphenylens, $C_{30}H_{19}Br$, oder $(C_6H_4)_4(C_6H_3Br)$, welches 78,43 pC. C, 4,14 pC. H und 17,43 pC. Br verlangt. Angenommen, es läge wirklich dieser Körper vor, so liefse sich die Reaction so erklären, dafs zunächst aus 5 Moleculen Dibrombenzol Pentaphenylen entstanden wäre, welches dann mit einem weiteren Molecul Dibrombenzol zu Monobrompentaphenylen und Monobrombenzol sich umgesetzt hätte. Das letztere hätte dann die Veranlassung zur Bildung der beiden Kohlenwasserstoffe gegeben, wie folgende Gleichung ausdrückt:

$$25\,C_6H_4Br_2 + 23\,Na_2 = 4\,C_{30}H_{19}Br + C_6H_4\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right. + \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix} + 46\,NaBr.$$

Wenn auch diese etwas monströse Gleichung nicht beanspruchen kann, den wirklichen Gang der Reaction auszudrücken, so kann sie doch ein ungefähres Bild derselben geben; sie thut diefs auch einigermafsen in Bezug auf die Mengenverhältnisse der Producte, die hiernach sich verhalten wie 240 Theile Diphenylbenzol und 154 Theile Diphenyl zu 1519 Theilen des bromhaltigen Productes, ein Verhältnifs, das mit dem thatsächlich vorhandenen nach ungefährer Schätzung ziemlich im Einklang stehen mag.

Schliefslich sei noch erwähnt, dafs es mir nicht gelungen ist, durch Erhitzen der bromhaltigen Producte mit Natrium und Aether oder Benzol als Lösungsmittel auf 150° eine Ent-

bromung derselben zu bewerkstelligen, was nicht auffallen kann, nachdem Fittig *) gefunden, dafs aus Dibromdiphenyl das Brom sich durch Natrium nicht herausnehmen läfst, und nachdem Wahlforfs **) beim Monobromnaphtalin Einwirkung des Natriums erst in der Hitze beobachtet hat. Es ergiebt sich hieraus, dafs die Festigkeit der Bindung der substituirenden Halogenatome bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen mit deren Moleculargröfse wächst.

XV. Ueber Betadibrombenzol;

von *Demselben.*

Das in vorstehender Abhandlung erwähnte, bei der Darstellung von krystallinischem Dibrombenzol als Nebenproduct erhaltene Oel, welches etwa ein Fünfzehntel vom Gewichte des Hauptproductes ausmachte, hielt ich Anfangs für Monobrombenzol, überzeugte mich aber sofort von der Unrichtigkeit dieser Vermuthung, als ich dasselbe der Destillation unterwarf. Bei 154°, dem Siedepunkte des Monobrombenzols, kochte die Flüssigkeit noch gar nicht; erst bei etwas über 200° gingen die ersten Tropfen über. Das Thermometer stieg nun langsam bis über 240°, wo unter starker Entwickelung von Bromwasserstoff und Verkohlung des Rückstandes Zersetzung eintrat. Das gelbliche Destillat enthielt noch festes Dibrombenzol, welches bei der gerade herrschenden Winterkälte von — 6° sich reichlich ausschied. Die abgegossene

---

*) Diese Annalen 132, 205.

**) Zeitschrift für Chemie 1865, 3.

Flüssigkeit setzte darauf auch bei — 15° keine Krystalle mehr ab.

Bei der Destillation zeigte sie keine gröfsere Constanz des Siedepunktes als vorher. Stets trat gegen Ende theilweise Zersetzung ein und auch durch wiederholte Fractionirung konnte kein constant und völlig unverändert siedendes Product erhalten werden. Dieses Verhalten liefs es möglich erscheinen, dafs ich nicht ein Substitutions-, sondern ein Additionsproduct des Benzols unter den Händen hatte. Ich suchte daher vor weiteren Reinigungsversuchen diese Frage zu entscheiden. Ein Theil der Substanz war durch längeres Stehen neben Natronkalk von allem Bromwasserstoff befreit worden. 0,3372 Grm. derselben wurden mit Salpetersäure, Kaliumdichromat und Silbernitrat im zugeschmolzenen Glasrohre zersetzt und lieferten 0,5330 Grm. Bromsilber, entsprechend 0,2268 Grm. Brom oder 67,23 pC. Genau eben so viel verlangt die Formel $C_6H_6Br_2$, Dibrombenzol $C_6H_4Br_2$ dagegen 67,79 pC. Die Brombestimmung konnte bei der geringen Differenz in dem Gehalte beider Verbindungen an Brom zu einer Entscheidung nicht führen; es wurde daher die Einwirkung alkoholischer Kalilösung versucht. Dibrombenzol sollte durch dieselbe nicht angegriffen werden, während Benzoldibromür in Monobrombenzol hätte übergehen müssen.

Beim Kochen der Flüssigkeit mit einem Ueberschusse von weingeistiger Kalilösung, welches mit aufgerichtetem Kühler zwei Stunden lang fortgesetzt wurde, trat tiefbraune Färbung ein. Es wurde nach vollendetem Sieden durch viel kaltes Wasser in fast unveränderter Quantität ein schweres Oel wieder abgeschieden und mit eingesenktem Thermometer der Destillation unterworfen. Dieselbe erfolgte jetzt ohne jede Bromwasserstoffentwickelung, begann jedoch nicht beim Siedepunkte des Monobrombenzols, sondern erst über 200°,

und verlief innerhalb weit geringerer Temperaturintervalle als früher. Drei Viertel der ganzen Menge destillirten zwischen 208 und 211°, erst bei den letzten Antheilen stieg das Thermometer etwas über 220°. Bei der geringen Flüssigkeitsmenge, welche mir noch zu Gebote stand, war es nicht möglich, durch öfters wiederholte Fractionirung auf einen ganz constanten Siedepunkt zu kommen; doch gelang es mir, wenigstens ein Product zu erhalten, welches fast vollständig zwischen 209 und 211° (corrigirt 213 bis 215°) überdestillirte und bei der Analyse folgende Zahlen gab.

I. 0,5391 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegtem Silber 0,6052 CO_2 und 0,0850 H_2O.

II. 0,4458 Grm. lieferten nach Carius' Methode im zugeschmolzenen Glasrohre oxydirt 0,7068 AgBr. Die gefundenen Zahlen stimmen durchaus zur Formel des Dibrombenzols.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_6	72	30,51	30,62	—
H_4	4	1,70	1,74	—
Br_2	160	67,79	—	67,45
	236	100,00.		

Beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung hatte die Verbindung sich daher nicht wesentlich verändert. Im rohen Zustande mag ihr indessen doch eine geringe Menge eines Additionsproductes beigemengt gewesen sein, welche sich bei der Destillation unter Bromwasserstoffentwickelung zersetzte.

Auf die angegebene Weise gereinigt stellt das *β-Dibrombenzol* eine wasserhelle, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von benzolähnlichem, Anfangs angenehm, später scharf aromatischem Geruche dar, die sich auch in kaltem Weingeist ziemlich leicht löst und mit Benzol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar ist. Bei ruhigem Abkühlen auf

— 27° trübte sie sich nur etwas (wahrscheinlich von einer Spur noch beigemengtem α-Dibrombenzol), ohne fest zu werden; mit einem Glasstabe berührt erstarrte sie jedoch augenblicklich und schmolz nun erst wieder bei — 1°. Diese Temperatur ist daher als der Schmelzpunkt anzusehen.

Mononitro-β-Dibrombenzol. — Zu weiterem Nachweis der Nichtidentität der beiden Dibrombenzole schien die Darstellung eines Nitroproductes aus dem flüssigen β-Dibrombenzol die meiste Aussicht auf Erfolg zu bieten, da die Bildung eines krystallinischen, leicht zu reinigenden Körpers zu erwarten war. In der concentrirtesten rauchenden Salpetersäure löst sich das β-Dinitrobenzol ohne Gasentwickelung und Färbung, aber unter merklicher Erwärmung leicht auf, wogegen bei Anwendung einer etwas wasserhaltigen, wenn auch noch stark rauchenden Säure äufsere Erwärmung zu vollständiger Lösung erforderlich ist. Bei nun folgendem Verdünnen mit Wasser fällt ein hellgelbes Oel aus, welches nach einiger Zeit zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt, die indessen noch von einer Flüssigkeit durchtränkt ist. Ob letztere aus unverändertem β-Dibrombenzol besteht oder ein Nitroproduct ist, liefs sich bei der geringen Menge an Material nicht entscheiden. Sie wurde deshalb durch Abpressen zwischen Fliefspapier entfernt und die rückständige Masse aus warmem Alkohol mehrmals bis zu constantem Schmelzpunkte umkrystallisirt. Sie schofs in radial gruppirten, blafsgelb gefärbten Nadeln von schwachem Geruch, der gleichzeitig an Nitrobenzol und Dibrombenzol erinnerte, an, schmolz bei 58° und destillirte bei 296° (corrigirt) unverändert.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten :

I. 0,4111 Grm. Substanz über Schwefelsäure getrocknet gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegtem Silber und Kupfer 0,3880 CO_2 und 0,0466 H_2O.

II. 0,4143 Grm. gaben im zugeschmolzenen Glasrohre bei 250° mit Salpetersäure, Kaliumdichromat und Silbernitrat oxydirt 0,5522 AgBr.

Der Körper besitzt also die Zusammensetzung des Nitrodibrombenzols.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_6	72	25,62	25,76	—
H_3	3	1,07	1,26	—
N	14	4,98	—	—
Br_2	160	56,94	—	56,70
O_2	32	11,39	—	—
	281	100,00.		

Das von Kekulé *) aus dem festen Dibrombenzol dargestellte Nitrodibrombenzol schmilzt bei 84°, ist also mit dem von mir aus dem β-Dibrombenzol dargestellten *Nitro-β-Dibrombenzol* nicht identisch.

*) Diese Annalen **137**, 168.

XVI. Beobachtungen über die sogenannten Anhydride der Milchsäure;

von *Johannes Wislicenus.*

1) *Anhydrisirung der Milchsäure bei gewöhnlicher Temperatur.*

Um ganz reine wasserfreie Milchsäure $C_3H_6O_3$ behufs der Bestimmung ihres specifischen Volums darzustellen, liefs ich ein wasserhaltiges Präparat monatelang neben Schwefelsäure im Vacuum stehen und untersuchte von Zeit zu Zeit durch Titriren mit Normalnatronlauge auf den Säuregehalt. Dabei stellte sich die auffallende Thatsache heraus, dafs trotz des fortwährenden Gewichtsverlustes der Säure in Folge von Wasserabgabe die zur Neutralisation erforderliche Natronmenge continuirlich abnahm und die bis zur Bläuung hinzugemischter Lackmuslösung neutralisirte Flüssigkeit nach einigem Stehen wieder roth wurde. Wurde die Nachsäuerung von Neuem mit Natron abgestumpft, so wiederholte sich die Röthung mehrere Male, bis sie endlich nicht mehr hervortrat.

Der Gedanke drängte sich sofort auf, die Milchsäure möge sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in einer trockenen Atmosphäre in Anhydrid verwandeln, dessen Menge sich mit der Zeit vermehren müfste, wenn für stete Entfernung des gebildeten Wassers Sorge getragen wird. Die Frage war vom Boden der neuen, auf Grundlage der mechanischen Wärmetheorie von Pfaundler, Naumann und Horstmann *) entwickelten Theorie der Dissociation und der

*) Vgl. namentlich den Abschnitt „Chemische Umsetzung durch sogenannte Wahlverwandtschaft“ in Naumann's „Grundrifs der Thermochemie.“

chemischen Massenwirkungen interessant genug, um ein näheres Studium zu rechtfertigen.

Ich verfuhr dabei in der Weise, dafs ich reine wasserhaltige Milchsäure, wie sie durch Verdampfen der durch Schwefelwasserstoff zersetzten und filtrirten Lösung des reinen Zinklactates, Aufnehmen der Säure in absolutem Aether und Abdestilliren desselben gewonnen wird, zunächst unmittelbar und dann nach längerem Verweilen im Exsiccator auf die von ihr zur directen Neutralisation verbrauchte Natronmenge prüfte, sodann jedesmal mit einem gemessenen Ueberschusse von Normalnatron längere Zeit kochte und die Nachsäuerung durch Zurücktitriren des Natronüberschusses mit Normalsäure bestimmte. Durch besondere Versuche überzeugte ich mich zunächst, dafs halbstündiges Kochen mit Alkali mehr als genügend ist, um alle nachträglich Säure liefernden Stoffe vollkommen umzusetzen. Hat man nämlich die während der angegebenen Zeitdauer erhitzte alkalische Flüssigkeit mit Säure auf das Uebergangsroth gebracht und färbt dann mit einem Tropfen Normalnatron wieder blau, so tritt selbst bei langem Kochen keine Farbenveränderung mehr ein.

Aus den zur directen Neutralisation und zur Ueberwindung der Nachsäuerung verbrauchten Normalnatronmengen lassen sich die in einem Gemische von Milchsäure und ihren Anhydriden vorhandenen Gemengbestandtheile auf Grund folgender Ueberlegung leicht berechnen.

Ich habe früher *) ausgeführt, dafs das sogenannte Milchsäureanhydrid ein zusammengesetzter Aether ist, welcher aus einem als Säure und einem als Alkohol wirkenden Milchsäuremolecule unter Wasserbildung entsteht :

---

*) Diese Annalen **133**, 258.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + \begin{array}{l} \\ \\ CO.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_3 \end{array} = H_2O + \begin{array}{llll} CH_3 & & & \\ | & & & \\ CH.OH & & & CO.OH \\ | & & & | \\ CO & — & O — & CH \\ & & & | \\ & & & CH_3. \end{array}$$

Ich selbst habe diese Ansicht durch die Einwirkung von Ammon auf die ätherische Lösung des sogenannten Anhydrids zu begründen gesucht und darauf Herrn Dr. v. d. Brüggen veranlafst, den stringenten Beweis durch die Synthese des Körpers nach den Methoden der Bildung zusammengesetzter Aether zu führen, was demselben *) auch vollkommen gelungen ist.

Das sogenannte Milchsäureanhydrid ist danach zu gleicher Zeit einbasische Säure, einsäurig secundärer Alkohol und einfacher zusammengesetzter Aether. Es wird sich demnach zunächst durch ein Molecul Natron neutralisiren lassen :

$$\begin{array}{llll} CH_3 & & & \\ | & & & \\ CH.OH & & & CO.OH \\ | & & & | \\ CO & — & O — & CH \\ & & & | \\ & & & CH_3 \end{array} + NaOH = H_2O + \begin{array}{llll} CH_3 & & & \\ | & & & \\ CH.OH & & & CO.ONa \\ | & & & | \\ CO & — & O — & CH \\ & & & | \\ & & & CH_3. \end{array}$$

Das so entstandene Salz mufs sich durch die Einwirkung von Wasser, wie alle zusammengesetzten Aether, weiterhin partiell zersetzen :

$$\begin{array}{llll} CH_3 & & & \\ | & & & \\ CH.OH & & & CO.ONa \\ | & & & | \\ CO & — & O — & CH \\ & & & | \\ & & & CH_3 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + \begin{array}{l} CO.ONa \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

und die gebildete freie Milchsäure die neutrale Reaction umschlagen lassen. Ist die Zersetzung eine vollkommene, wird z. B. durch Kochen mit Alkali schnell verseift, so mufs für

*) Zeitschrift für Chemie 1869, 338.

die Neutralisation der Nachsäuerung eben so viel Basis verwendet werden, wie zur ersten Sättigung erforderlich war.

Wird ein Gemisch von x Moleculen unveränderter Milchsäure mit y Moleculen Anhydrid mit Lackmus roth gefärbt und bis zum Umschlag der Farbe NaOH zugesetzt, so werden von letzterem x + y Molecule verbraucht werden. Kocht man sodann mit einem Natronüberschusse bis zu völliger Umwandlung in Lactat und bestimmt den wirklichen Ueberschufs durch Zurücktitriren mit Säure, so mufs man als Differenz wieder y NaOH finden, da x + 2 y des Natriumsalzes gebildet sein werden.

Zur Ausführung der Bestimmungen wurde eine abgewogene Menge der Säure in Wasser, oder wo diefs nicht anging, in Alkohol gelöst, mit Lackmustinctur roth gefärbt und mit Normalnatron austitrirt = (x + y) CC. Nach Zusatz eines gemessenen Ueberschusses wurde die Gesammtmenge notirt = (x + 2 y + t) CC., eine halbe Stunde in gelindem Sieden erhalten und mit Normalsäure zurücktitrirt = t CC. So wurde durch Subtraction dieser Menge von dem ganzen angewendeten Volum die zur Bildung von milchsaurem Natrium überhaupt aufgewendete Normalnatronlauge = (x + 2 y) CC. ermittelt und durch Subtraction des zur directen Sättigung erforderten Quantums (x + y) der Werth y CC. und mittelst desselben x CC. gefunden. x ergab durch Multiplication mit 0,090 Grm. (Moleculargewicht der Milchsäure in Milligrammen) die Milchsäuremenge 2 y . 0,081 Grm. (0,081 halbes Moleculargewicht des Anhydrids in gleichem Werthe) die Anhydridmenge.

Wenn bei weiterer Wasserabspaltung aus dem Milchsäureanhydrid Lactid gebildet wird, so mufs die Berechnungsmethode etwas abgeändert werden. Das Lactid ist nämlich nach der von mir früher entwickelten Theorie ein vollkommener zusammengesetzter Aether, entweder aus einem Molecul Milchsäure entstehend :

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C - H \\ | \;\; \searrow O \\ CO \nearrow \end{array}$$

oder aus zwei Moleculen gebildet :

```
CH3
|
C —H— O — CO
|         |
CO — O — CH
          |
          CH3
```

Dasselbe reagirt in absolut reinem Zustande neutral, mufs aber auf $C_3H_4O_2$ durch ein Molecul Natron, bei der doppelt so grofsen Formel durch 2 NaOH zersetzt werden.

Diese Voraussetzung wurde zunächst experimentell geprüft.

1,7935 Grm. möglichst reines, aus absolutem Alkohol mehrmals umkrystallisirtes, gut abgeprefstes, im Vacuum getrocknetes Lactid wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit einem Tropfen eben blauer Lackmustinctur versetzt. Die Färbung derselben schlug in rothviolett um, es war also eine kleine Menge Milchsäure oder sogenanntes Anhydrid vorhanden. 0,1 CC. Normalnatron stellte die blaue Farbe wieder her. Darauf wurden noch 29,9 CC. des letzteren (im Ganzen also 30 CC.) zugesetzt und eine halbe Stunde gelinde gekocht, später mit Normalsäure zurücktitrirt; Verbrauch = 5,1 CC. Im Ganzen waren also 24,9 CC. Normalnatron zur Umwandlung des Lactids in milchsaures Salz erforderlich gewesen. War der ursprünglich sauer reagirende Körper Anhydrid, so mufste die vollkommene Zersetzung desselben in Lactat 0,2 CC. Natron erfordern; es bleiben somit 24,7 CC. für die Lactidumwandlung übrig, diese mit 0,072 Grm. (Lactidmolecul $C_3H_4O_2$ in Milligrammen) multiplicirt ergeben den Lactidgehalt. Unter obiger Voraussetzung bestand das Präparat aus :

	0,0162 Grm.	sogenanntem Anhydrid	= 0,90 pC.
und	1,7784 Grm.	Lactid	= 99,16 pC.
Summe	1,7946 Grm.		= 100,06 pC.

Möglicherweise indessen hatte sich ein Theil des Lactids auch in Milchsäure verwandelt. Für diesen Fall berechnet sich :

zur Neutralisation der Milchsäure	0,1 CC. =	0,0090 Grm. =	0,50 pC.
zur Zersetzung von Lactid	24,8 CC. =	1,7856 Grm. =	99,56 pC.
	Summe =	1,7946 Grm. =	100,06 pC.

Es ist nun wahrscheinlich, dafs die sauer reagirenden Umwandlungsproducte des Lactids neben vorwiegendem An-

hydrid auch etwas Milchsäure enthalten, die wirklichen Werthe also zwischen den berechneten, indessen immerhin näher an den unter der ersteren Voraussetzung erhaltenen, liegen werden.

Wird ein Gemenge von y Moleculen Milchsäureanhydrid mit z Moleculen Lactid (als $C_3H_4O_2$) in alkoholischer Lösung mit Natronlauge titrirt, so tritt die Bläuung bei Zusatz von y Moleculen Natron ein. Bei späterer Ueberführung in Natriumlactat durch einen Basisüberschufs werden noch y + z Molecule NaOH zur Reaction kommen müssen :

$$y\,C_6H_{10}O_5 + z\,C_3H_4O_2 + y\,NaOH = y\,C_6H_9NaO_5 + z\,C_3H_4O_2 + y\,H_2O$$

$$y\,C_6H_9NaO_5 + z\,C_3H_4O_2 + (y+z)\,NaOH = 2y\,C_3H_5NaO_3 + z\,C_3H_5NaO_3.$$

Bei der Bestimmung der Componenten eines solchen Gemenges wird man demnach das zu directer Neutralisirung erforderliche Volum Normalnatron (y CC.) zuerst ermitteln, mit einem gemessenen Natronüberschufs (2 y + z + t CC.) bis zu vollkommener Zersetzung kochen und durch Zurücktitriren mit Normalsäure (t CC.) den nicht verwendeten Antheil (= t CC.) finden. Von der Differenz zwischen dem angewendeten Totalvolum der Basis und diesem Antheil (= 2 y + z CC.) wird durch Subtraction des Werthes 2 y die für die Zersetzung des Lactids erforderliche Menge z CC. gefunden. Multiplicirt man 2 y mit 0,081 Grm., so erhält man die Menge des Anhydrids, z 0,072 Grm. ergiebt dagegen das Lactid.

Es kann nun der Fall vorkommen, und er wird sehr häufig eintreten, dafs Milchsäure, sogenanntes Anhydrid und Lactid sich gleichzeitig neben einander vorfinden. Eine Methode, um alle drei neben einander zu bestimmen, fehlt alsdann vollständig. Ich habe daher in den folgenden Versuchen bei der Umrechnung der für die verschiedenen Processe erforderlichen Normalnatronmengen in Gewichtsmengen der Gemischescomponenten angenommen, dafs

wenn die Nachsäuerung kleiner ist, als der unmittelbare Säuregrad, nur Milchsäure und Anhydrid, dagegen

wenn die Zersetzung mehr Natron als die directe Neutralisation verbraucht, ein Gemisch von Anhydrid und Lactid vorliege.

Genau genommen ist diese Annahme ohne Zweifel in vielen Fällen unrichtig. Immerhin ergiebt sich auf die beschriebene Weise jedenfalls der *Grad* der Anhydrisirung oder gegenseitigen Aetherificirung der Milchsäuremolecule, und ferner ist jedenfalls *der* Schlufs durchaus zulässig, dafs beim Ueberwiegen der zur Verseifung nöthigen Natronmenge über die zur blofsen Neutralisirung erforderliche *Lactid* vorhanden sein wird.

Die im Folgenden sich zeigende sehr nahe Uebereinstimmung der gefundenen Summen der Bestandtheile mit der abgewogenen Menge des Untersuchungsobjectes beweist immerhin, dafs die Wahrheit nicht weit von den gemachten Voraussetzungen abweichen kann.

Am Uebersichtlichsten werden sich die Ergebnisse der Untersuchung in tabellarischer Form darstellen lassen.

In der folgenden Zusammenstellung bedeutet :

I. 1. Eine Milchsäure, welche aus vollkommen reinem Zinklactat durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, nach dem Verdampfen im Wasserbade mit Aether aufgenommen, nach dem Abdestilliren der filtrirten ätherischen Lösung wieder in Wasser gelöst und von Neuem eingedunstet worden war. Sie hatte vor der Untersuchung ungefähr 6 Monate lang in verschlossener Flasche gestanden. Dünner Syrup.

I. 2. Dieselbe Säure nach 4 Monate langem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure. Syrup.

I. 3. Dieselbe 13 Monate im Exsiccator; dicker Syrup, unlöslich in Wasser.

I. 4. Dieselbe 16 Monate im Exsiccator; ziemlich zäher Syrup.

I. 5. Dieselbe 18 Monate im Exsiccator; steife und fadenziehende Masse, wie schwach erwärmter Siegellack.

Ferner:

II. 1. **Eine von Dr. L. C. Marquardt in Bonn bezogene Milchsäure, welche sich in Aether klar löste; ziemlich dünnflüssig.**

II. 2. **Dieselbe 2 Monate im Exsiccator; dickflüssig.**

II. 3. **Dieselbe 4 Monate im Exsiccator; syrupförmig.**

II. 4. **Dieselbe 7 Monate im Exsiccator; in Wasser wenig löslich, dicker Syrup.**

II. 5. **Dieselbe 12 Monate im Exsiccator; zäher Syrup, unlöslich in Wasser.**

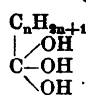
	Angewendete Menge in Grm.	Normalnatron in CC.				Normalnatron in CC. für die einzelnen Componenten			Mengen der Componenten in Grammen					Mengen der Componenten in Procenten				
		Totalmenge	zur Neutralisation	d. Zurücktitriren	Nachsäuerung	x	2 y	z	H_2O	$C_3H_6O_3$	$C_6H_{10}O_5$	$C_3H_4O_2$	Summe	H_2O	$C_3H_6O_3$	$C_6H_{10}O_5$	$C_3H_4O_2$	Summe
I. 1.	2,0157	21,35	***16,35***	1,82	***3,18***	13,17	6,36	—	0,3152	1,1853	0,5152	—	2,0157	15,64	58,80	25,56	—	100,00
2.	1,5649	21,00	***11,00***	2,90	***7,10***	3,90	14,20	—	0,0637	0,3510	1,1502	—	1,5649	4,07	22,43	73,50	—	100,00
3.	1,2251	20,00	***7,40***	4,85	***7,75***	—	14,80	0,35	—	—	1,1988	0,0252	1,2240	—	—	97,85	2,06	99,91
4.	1,3754	20,00	***6,10***	2,32	***11,58***	—	12,20	5,48	—	—	0,9822	0,3946	1,3768	—	—	71,41	28,69	100,10
5.	1,6235	25,00	***6,09***	3,90	***15,01***	—	12,18	8,92	—	—	0,9866	0,6422	1,6288	—	—	60,77	39,50	100,27
II. 1.	2,3540	28,80	***18,80***	9,40	***0,60***	18,20	1,20	—	0,6176	1,6380	0,0984	—	2,3540	26,23	69,59	4,18	—	100,00
2.	1,9171	19,02	***15,52***	0,35	***3,15***	12,37	6,30	—	0,2935	1,1133	0,5103	—	1,9171	15,31	58,07	26,62	—	100,00
3.	1,4916	18,00	***10,30***	0,80	***6,90***	3,40	13,80	—	0,0678	0,3060	1,1178	—	1,4916	4,55	20,51	74,94	—	100,00
4.	1,6833	25,00	***11,05***	4,30	***9,65***	1,40	19,30	—	—	0,1260	1,5633	—	1,6893	—	7,48	92,87	—	100,35
5.	1,9992	30,00	***11,09***	5,00	***13,91***	—	22,18	2,82	—	—	1,7966	0,2030	1,9996	—	—	89,86	10,16	100,02

Aus den vorstehend mitgetheilten Untersuchungsresultaten ergiebt sich mit unzweifelhafter Sicherheit :

1) dafs, noch ehe alles Wasser aus der Milchsäurelösung verdunstet ist, neben der Säure selbst bereits das Anhydrid vorhanden ist, dessen Menge mit abnehmendem Wassergehalte zunimmt. Reine Milchsäure von der Formel $C_3H_6O_3$ existirt daher als Präparat *nicht*.

2) Dafs beim Verweilen von Milchsäure in stets trocken gehaltener Atmosphäre schon bei gewöhnlicher Temperatur in Folge steter Wasserentziehung nicht nur die erste Aetherification (Bildung des sogenannten Anhydrids) zunimmt, sondern auch die zweite Phase des Processes, die Wiederholung der Aetherification oder Lactidbildung stattfindet, und zwar ebenfalls in mit der Zeit wachsendem Betrage.

Ich werde in einer späteren Mittheilung Thatsachen beibringen, welche es höchst wahrscheinlich machen, dafs die Milchsäuren eine chemische Verbindung mit Wasser bilden, ähnlich wie diefs von der Ameisensäure, Essigsäure und Valeriansäure u. s. w. bekannt ist. Letztere Säuren nehmen ein Molecul Wasser auf und gehen dadurch, wie ich an anderem Orte *) entwickelt habe, in Trihydrate der Formel



über. Diese Verbindungen zeigen höhere Siedepunkte als die Monohydrate

$$\begin{array}{l} C_nH_{2n+1} \\ | \\ C{=}O \\ \;\diagdown OH \end{array}$$

werden aber bei der Destillation theilweise unter Wasserabspaltung zersetzt. Die Milchsäuren würden in ähnlicher Weise in Körper von der allgemeinen Formel

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 3, 971.

$$\begin{array}{l} C_nH_{2n}.OH \\ | \quad /OH \\ C-OH \\ \quad \backslash OH \end{array}$$

übergehen. Die an der optisch-activen Fleischmilchsäure von mir beobachteten Eigenschaften machen es nun wahrscheinlich, dafs auch bei stark überschüssigem Wasser neben einem solchen Trihydrat noch die Monohydrate

$$\begin{array}{l} C_nH_{2n}.OH \\ | \\ C=O \\ \quad \backslash OH \end{array}$$

in der Lösung existiren, deren Menge mit steigendem Wasserzusatz abnimmt. Immerhin werden in einer stark verdünnten Milchsäure

$$v\,H_2O + w \begin{array}{l} C_nH_{2n}.OH \\ | \\ C(OH)_3 \end{array} + x \begin{array}{l} C_nH_{2n}.OH \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

nebeneinander vorhanden sein. Wird die Menge der Wassermolecule vermindert, so dissociirt sich eine gewisse Anzahl von Moleculen des Trihydrats zu Monohydrat und Wasser, v und w nehmen in gegenseitiger Abhängigkeit von einander ab, x wächst.

Noch ehe indessen alles freie Wasser verdunstet, v = o geworden ist, fangen die Monohydratmolecule an unter Wasseraustritt sich gegenseitig zu ätherificiren und Anhydrid zu bilden. In den Versuchen I. 1 und II. 1 und 2 zeigt sich diefs eclatant. Die dort ermittelten Säuremengen $C_3H_6O_3$ betragen nämlich noch nicht ein Molecul auf das Wasserquantum. Unter der Annahme, alle als Monohydrat aufgeführte Milchsäure sei als Trihydrat vorhanden, stellen sich die Berechnungen folgendermafsen :

	$(C_3H_6O_3 + H_2O)$	H_2O
I. 1.	(58,80 + 11,76)	3,84 pC.
II. 1.	(69,59 + 13,92)	12,31 pC.
II. 2.	(58,07 + 11,61)	3,70 pC.

Noch ehe das Trihydrat vollständig zersetzt ist, wiegt Anhydrid vor (I. 2 und II. 3). Wahrscheinlich werden indessen gleichzeitig gewisse Mengen von Trihydrat und Monohydrat, wenn auch vom ersteren nur wenig, vorhanden sein. In dem Falle II. 4, in welchem Trihydrat jedenfalls nicht mehr vorhanden sein kann, ist höchst wahrscheinlich das aufgeführte Anhydrid schon theilweise als Lactid vorhanden und dafür etwas mehr als 7,48 pC. $C_3H_6O_3$ zugegen. Eben so wird bei I. 3, 4 und 5 und II. 5 neben beiden Aethern wohl noch Monohydrat zugegen sein, so dafs die Lactidmenge bereits gröfser, die factische Anhydridmenge kleiner ist, als die Rechnung ergab. Aus oben entwickelten Gründen lassen sich alle drei nebeneinander leider nicht bestimmen. Dafs sie factisch mit einander gemengt sein können, ohne dafs die Säure $C_3H_6O_3$ und Lactid sich vollkommen zu Anhydrid umsetzen, beweist ein Versuch des folgenden, über die Anhydrisirung bei höherer Temperatur handelnden Abschnittes.

Ich mache schliefslich darauf aufmerksam, dafs die Versuche I. 2 und II. 3 die gegenseitige Abhängigkeit der partiellen Anhydrisirung von dem noch vorhandenen Wassergehalte auch noch in der Form beweisen, dafs zwischen den Mengen der Componenten ein bestimmter Massengleichgewichtszustand sich einstellt, ein Verhältnifs, welches bei allen partiellen Dissociationen beobachtet wird.

2) *Anhydrisirung der Milchsäure bei höherer Temperatur.*

Dafs die bei gewöhnlicher Temperatur schon stattfindende anhydrische Umsetzung unter dem Einflusse höherer Wärmegrade mit beschleunigter Geschwindigkeit auch in nicht vollkommen trockener Atmosphäre vor sich geht, versteht sich von selbst. Ich habe daher einige Versuche über den Verlauf der Anhydrisirung in höherer Temperatur nur zu dem

Zwecke angestellt, um die Analogie desselben mit den langsameren Umwandlungen bei gewöhnlicher Temperatur festzustellen.

Zu diesem Zwecke wurde die im vorigen Abschnitte erwähnte Milchsäure von Marquardt (II.) in offener Porcellanschale auf dem Wasserbade erhitzt. Von Zeit zu Zeit herausgenommene gewogene Proben wurden in der beschriebenen Weise auf ihren Säuregrad und den Betrag der Nachsäuerung untersucht. Die Berechnung der Resultate geschah in gleicher Weise wie früher.

1) Nachdem die Säure II. 1 8 Stunden lang erhitzt worden war, war sie dickflüssig und nicht mehr klar in Wasser löslich. Es erforderten 2,1332 Grm. direct 17,9 CC. Normalnatron zur Neutralisation. Es wurden darauf noch 10 CC. hinzugefügt (total = 27,9 CC.), eine halbe Stunde gekocht und mit 2,75 CC. Normalsäure die rothe Lackmusfarbe wiederhergestellt. Der Betrag der Nachsäuerung war also = 7,25 CC. Normalnatron.

2) Nach 16 Stunden auf dem Wasserbade verbrauchten 1,1103 Grm. direct 8,6 CC. Normalnatron. Mit noch 10 CC. (total 18,6) wurde gekocht und durch 5,1 CC. Säure zurücktitrirt.

Die Masse wurde darauf in einer Retorte im Oelbade auf 140 bis 150^0 erhitzt und während dessen ein langsamer Luftstrom hindurchgesogen. Im Retortenhalse und der Vorlage sammelte sich ein dicker Syrup an, welcher mit Lactidkrystallen reichlich durchsetzt war. Nach 15 stündiger Dauer wurde der Procefs unterbrochen.

3) 1,9129 Grm. des Rückstandes in der Retorte, welcher nach dem Erkalten hart, zwar noch etwas biegsam aber gleichzeitig spröde war, verlangten nach ihrer Lösung in Alkohol zur Neutralisation 6,2 CC. Normalnatron. Nachdem mit im Ganzen 26,2 CC. gekocht worden war, wurden zur Zurücktitrirung 1,15 CC. Normalsäure verwendet. Die Nachsäuerung erforderte daher 18,85 CC.

4) Das in der Vorlage angesammelte syrupförmige Destillat wurde von den eingemengten Lactidkrystallen durch ein Saugfilter getrennt. Nach mehrtägigem Stehen im verschlossenen Kolben löste es sich in Wasser nicht klar auf und setzte beim Schütteln mit wenig Alkohol *Lactidkrystalle* ab. 1,3847 Grm. der alkoholischen Lösung erforderten zur Neutralisation 11,15 CC.

Normalnatron. Es wurde mit noch 10 CC. gekocht und sodann zum Zurücktitriren 5,6 CC. Normalsäure verbraucht. Die Nachsäuerung hatte demnach 4,4 CC. Normalnatron verbraucht.

Die Berechnung ergiebt danach folgende Zusammensetzungen :

	angewendete Menge	H_2O	$C_3H_6O_3$	$C_6H_{10}O_5$	$C_3H_4O_2$
Ursprüngliche Säure .	2,3540	0,6176	1,6380	0,0984	—
1) 8 Stunden auf dem Wasserbad . . .	2,1332	—	0,9585	1,1745	—
2) 16 Stunden auf dem Wasserbad . . .	1,1103	—	0,3330	0,7938	—
3) 15 Stunden bei 140 bis 150° im Luftstrom	1,9129	—	—	1,0044	0,9108
4) das syrupförmige Destillat	1,3847	0,0644	0,6075	0,7128	—

oder in Procenten :

	H_2O	$C_3H_6O_3$	$C_6H_{10}O_5$	$C_3H_4O_2$	Summe
Ursprüngliche Säure . . .	26,23	69,59	4,18	—	100,00
1) nach 8 Stunden auf dem Wasserbad	—	44,93	55,11	—	100,04
2) nach 16 Stunden auf dem Wasserbad	—	30,00	71,49	—	100,49
3) vorige 15 Stunden bei 140 bis 150°	—	—	52,51	47,61	100,12
4) das dabei entstehende Destillat	4,65	43,87	51,48	—	100,00

Jedenfalls ist bei 1 und 2 schon Lactid neben einer gröſseren als der berechneten Säuremenge und weniger Anhydrid vorhanden gewesen. Aus Nr. 4 und der daran gemachten Beobachtung ergiebt sich, daſs wenn auch auſser Milchsäure $C_3H_6O_3$ noch Wasser vorhanden ist, gleichzeitig Lactid gegenwärtig sein kann, ohne daſs dasselbe sich nach mehrtägigem Stehen mit H_2O vollkommen in Anhydrid umsetzt. In Folge dessen muſs wohl angenommen werden, daſs sich auch bei gewöhnlicher Temperatur Gemenge aller hier möglichen Körper bilden können, welche dann die folgende allgemeine Zusammensetzung haben werden :

$$vH_2O + w\begin{array}{l} C_nH_{2n}.OH \\ | \\ C{\langle}\begin{array}{l}OH\\OH\\OH\end{array} \end{array} + x\begin{array}{l} C_nH_{2n}.OH \\ | \\ C{=}O \\ \quad\backslash OH \end{array} + y\begin{array}{l} \quad C_nH_{2n}.OH \\ \quad | \\ C_nH_{2n}.O.CO \\ | \\ CO.OH \end{array} + z\begin{array}{l} C_nH_{2n} \\ | \qquad \rangle O. \\ CO \end{array}$$

Dafs die 16 Stunden lang auf dem Wasserbade gehaltene Säure schon Lactid enthielt, glaube ich auch aus der Beobachtung schliefsen zu dürfen, dafs dieselbe in der Retorte sofort und schon ehe die Temperatur von 140° erreicht war, an den kühleren Stellen der Wände ein Sublimat von krystallinischem Lactid gab.

3) *Notiz über Salze des sogenannten Milchsäureanhydrids.*

Wie vorstehend ausgeführt wurde, ist das sogenannte Milchsäureanhydrid als erster Milchsäurelactyläther noch einbasische Säure und mufs als solche der Salzbildung fähig sein.

Eine einschlagende Beobachtung habe ich bereits vor mehr als zehn Jahren gemacht, indessen damals nicht mitgetheilt. Durch Erhitzen von Milchsäure auf 150° hatte ich das „Anhydrid" dargestellt und wollte dasselbe von etwa noch vorhandener unveränderter Milchsäure durch Ueberführung in ein Salz und Ausfällen des letzteren mit Aether trennen. Die Lösung des rohen Productes in absolutem Alkohol wurde deshalb mit einem grofsen Ueberschusse von Magnesia alba bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung geschüttelt, filtrirt und mit einem beträchtlichen Ueberschusse von Aether vermischt. Anstatt des krystallinischen milchsauren Magnesiums schied sich eine zähe und wesentlich amorphe Salzmasse aus, welche nach längerem Verweilen im Vacuum beim Verbrennen wenig mehr als die Hälfte der für das Lactat berechneten Magnesiamenge zurückliefs, bei der vollständigen Elementaranalyse indessen Werthe ergab, welche zu einer einfachen Formel nicht stimmten. Die von dem Salzniederschlage abfiltrirte klare Alkohol-Aetherlösung, welche das Anhydrid hätte enthalten sollen, hinterliefs beim Verdunsten nur Spuren eines Rückstandes. Das sogenannte Anhydrid mufste daher in sein Magnesiumsalz verwandelt worden sein.

Bei den in vorstehenden Abschnitten beschriebenen Titrirungen der weit vorgeschrittenen Anhydrisirungsproducte der

Milchsäure machte ich regelmäfsig die Erfahrung, dafs die alkoholische, mit Lackmus roth gefärbte Lösung nach Zusatz einer gewissen Menge wässeriger Normalnatronlauge sich trübte, unmittelbar vor dem Umschlagen der Färbung in Blau indessen, trotz der wesentlichen Vermehrung des Wasserzusatzes, sich vollkommen klärte. Hierbei wurde unzweifelhaft das in Wasser sehr schwer lösliche, theilweise als Trübung abgeschiedene „Anhydrid“ in das leicht lösliche Natriumsalz verwandelt.

Bei dem höchstwahrscheinlichen Nebeneinandersein des „Anhydrids“ neben Lactid und Milchsäure war die Reindarstellung eines Salzes des ersteren wenig wahrscheinlich und deshalb durch die Elementaranalyse der Beweis seiner Existenz kaum zu liefern. Ich zog es deshalb vor, mich auf dem folgenden Wege von derselben zu überzeugen.

Das oben erwähnte, mit II. 5 bezeichnete Gemisch (nach der Berechnung 89,86 pC. Anhydrid und 10,16 pC. Lactid) wurde in absolutem Alkohol gelöst, durch etwas Lackmus roth gefärbt und so lange mit einer frisch dargestellten Lösung von geschmolzenem Kali in absolutem Alkohol versetzt, bis eben Bläuung eintrat. Aetherzusatz schied eine amorphe zähe Masse aus, welche mit etwas Aether gewaschen und hierauf zum Theil in Wasser (zu 50 CC.) gelöst wurde. Ein anderer Theil steht seit längerer Zeit neben Schwefelsäure im Vacuum, ist amorph geblieben, aber gummiartig spröde geworden.

25 CC. der wässerigen Lösung wurden im Kölbchen eine halbe Stunde lang mit 50 CC. Normalnatron gekocht und nach Lackmuszusatz mit Normalsäure (36,7 CC.) zurücktitrirt. Die in 25 CC. enthaltene Salzlösung hatte deshalb noch 13,3 CC. Natron oder 0,3059 Grm. Natrium zur vollkommenen Umwandlung in milchsaures Salz erfordert.

Die zweite Hälfte von 25 CC. der ursprünglichen Lösung wurde in einer Platinschale eingedunstet und vorsichtig verkohlt, die Kohle mit 20 CC. Normalsäure ausgezogen, filtrirt,

gut ausgewaschen und das saure Filtrat mit Normalnatron zurücktitrirt; es wurden von letzterem 7,2 CC. verbraucht. Das in der angewendeten Salzmenge vorhandene Natrium erfordert daher 12,80 CC. Normalsäure, beträgt demnach 0,2944 Grm. Na.

So genau, als es überhaupt zu erwarten war, ist die in dem Salze vorhandene Menge des Metalles der zur Ueberführung in Lactat erforderlichen gleich; eine Thatsache, welche sich unter Berücksichtigung der Entstehung des Untersuchungsobjectes nur durch die Formel

$$\begin{array}{lcl} CH_3 & & \\ | & & \\ CH.OH & & CO.ONa \\ | & & | \\ CO - O - & & CH \\ & & | \\ & & CH_3 \end{array}$$

erklären läfst.

4) *Umsetzung des sogenannten Milchsäureanhydrids durch Wasser.*

Ich will darüber nur anführen, dafs ich vor 6 Monaten 5 Grm. des anhydrisirten Gemisches II. 5 in etwa 10 CC. absoluten Alkohols gelöst und durch 50 CC. Wasser ausgefällt hatte. Seither ist der zähe Niederschlag allerdings beträchtlich vermindert, aber doch noch nicht verschwunden. Die Ueberführung des ersten Milchsäurelactyläthers in Milchsäure durch Wasser erfolgt somit bei gewöhnlicher Temperatur aufserordentlich langsam; ein Verhalten, welches mit dem der zusammengesetzten Aether organischer Säuren vollkommen übereinstimmt.

Zürich, im Juni 1872.

XVII. Ueber den Bichloräther;

von Dr. *Haruthiun Abeljanz*,
von Lori-Wardablur, Armenien.

Nachdem Lieben durch Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoffgas auf Aldehyd das bei 116 bis 117° siedende Aethylidenoxychlorür $C_4H_8Cl_2O$ dargestellt hatte *), welches sich als ein einfach-gechlortes Diäthyloxyd

$$O\begin{cases} C_2H_4Cl \\ C_2H_4Cl \end{cases}$$

ansehen läfst, versuchte er dieselbe Verbindung durch Einwirkung von Chlor auf Aethyläther zu bereiten **). Es gelang ihm in der That, einen gleich zusammengesetzten Körper von dem Siedepunkte 140 bis 147° zu erhalten, den er damals ebenfalls als einen „einfach-gechlorten Aether“

$$O\begin{cases} C_2H_4Cl \\ C_2H_4Cl \end{cases}$$

ansah. Er erkannte indessen sofort aufser der Verschiedenheit der Siedepunkte auch das abweichende Verhalten beider Körper bei der Zersetzung durch Wasser. „Während das Aethylidenoxychlorür beim Vermischen mit Wasser schon bei gelindem Erwärmen in Chlorwasserstoff und Aldehyd zerfällt, zersetzen sich Wasser und einfach-gechlorter Aether auch bei höherer Temperatur nur unvollständig mit einander und es entsteht dabei eine vom Aldehyd verschiedene, obgleich auch das Silberoxyd reducirende Substanz.“

Energischer reagirte wässerige Kalilösung. „Diese“, schreibt Lieben, „wirkt sowohl auf den einfach-gechlorten Aether selbst, als auch auf das durch Behandeln desselben mit Wasser erhaltene Product sehr heftig ein; die Masse schwärzt sich,

*) Diese Annalen **106**, 336.

) Daselbst **111, 121.

Krystalle von Chlorkalium scheiden sich ab und etwas von einem harzartigen Körper wird gebildet; bei der Destillation erhält man dann als flüchtiges Product Alkohol und in dem Rückstande habe ich die Anwesenheit von Essigsäure nachgewiesen." Hieraus zog er den Schlufs, dafs das Wasser und wässerige Kalilösung den gechlorten Aether in verschiedener Weise verändern. Das erste „läfst einen Silberoxyd reducirenden und vermuthlich mit dem Aldehyd isomeren Körper entstehen; bei der Einwirkung von Kali spaltet sich dieser Körper zu Alkohol und Essigsäure." In einer späteren ausführlicheren Arbeit *) bleibt Lieben bei der Behauptung, dafs der Chloräther mit Kali Essigsäure liefere, sich mit Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Salzsäure zersetze, wobei die wässerige Lösung einen einigermafsen an Aldehyd erinnernden, aber doch schärferen und viel reizenderen Geruch annehme, und gegen Silbernitrat und Kali sich wie ein Aldehyd verhalte, doch sei bestimmt kein Aldehyd darin vorhanden.

Durch weiter fortgesetzte Untersuchungen über die Constitution des Bichloräthers, hauptsächlich durch das Studium der bei Einwirkung des Natriumäthylats und Zinkäthyls erhaltenen Derivate desselben kam Lieben zu dem Resultate, dafs das Chlor unsymmetrisch in den im Molecul des Aethers enthaltenen Aethylradicalen vertheilt ist, so dafs man dem gechlorten Aethyläther die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ beilegen mufs **). Hierauf änderte sich natürlich auch die übliche Nomenclatur für die Chlorsubstitutionsproducte des Aethers. Der von Malaguti entdeckte Bichloräther $C_4H_6Cl_4O$ wurde Tetrachloräther und Lieben's einfach-gechlorter Aether „Bichloräther" genannt.

---

*) Diese Annalen **146**, 185 u. 230.

) Daselbst **141, 236.

Ehe Lieben diesen Nachweis führte, hatte er gemeinschaftlich mit Bauer durch die Einwirkung von Zinkäthyl und Zinkmethyl auf Bichloräther ($C_4H_8Cl_2O$) die Producte $C_4H_8Cl(C_2H_5)O$, $C_4H_8Cl(CH_3)O$ und $C_4H_8(C_2H_5)_2O$ *), und später allein, bei Anwendung von Natriumäthylat **), die Körper $C_4H_8Cl(OC_2H_5)O$ und $C_4H_8(OC_2H_5)_2O$ dargestellt.

In seiner ausführlichen Abhandlung vom Jahre 1867 ***) endlich stellte er alle bis dahin über die Umwandlungen des Bichloräthers gemachten Erfahrungen zusammen; in ihr ist auch der Nachweis der unsymmetrischen Vertheilung der Chloratome im Bichloräther ausführlich gebracht.

Die aus dem Bichloräther durch Einwirkung von Zinkäthyl, resp. Zinkmethyl und von Natriumäthylat direct entstehenden Producte geben allerdings an sich so gut wie gar keinen Aufschlufs über die Constitution des Bichloräthers. Der Aethylchloräther z. B. könnte ebensowohl $\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl(C_2H_5)\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ als $\left.\begin{matrix}C_2H_4(C_2H_5)\\C_2H_4Cl\end{matrix}\right\}O$ sein, und auch die Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure, welche ihn in Jodäthyl und Jodbutyl †) verwandelt, läfst sich gleich gut durch beide Formeln ausdrücken. Eben so geben die Aethoxyläther keine Anhaltspunkte :

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl(OC_2H_5)\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_2H_4(OC_2H_5)\\C_2H_4Cl\end{matrix}\right\}O;$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3(OC_2H_5)_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_2H_4(OC_2H_5)\\C_2H_4(OC_2H_5)\end{matrix}\right\}O.$$

Lieben mufste daher zur Entscheidung der Frage die weiteren Umsetzungen dieser Producte, bei welchen die einzelnen ursprünglichen Aethylgruppen von einander abgespalten

*) Diese Annalen **123**, 130.

) Daselbst **133, 287.

***) Daselbst **146**, 180.

†) Daselbst **150**, 87.

werden, eingehend studiren. Die Erwartung, es würde sich namentlich das Phosphorsuperchlorid dazu anwenden lassen, bestätigte sich nicht; dasselbe wirkt nach Lieben bei gewöhnlicher Temperatur auf den Bichloräther gar nicht ein, beim Erhitzen in verschlossenen Glasröhren dagegen unter so tief greifender, von Verkohlung begleiteter Zersetzung, dafs an eine Gewinnung charakteristischer Producte nicht zu denken war. Ueberhaupt mufste das Phosphor-Pentachlorür aufgegeben werden, da die Zersetzung des Aethylchloräthers scheinbar ohne Spaltung verlief, vielmehr letzterer, unter Umwandlung des ersteren in PCl_3, nur in höher gechlorte Körper derselben Art überging. Mit besserem Erfolge dagegen bediente sich Lieben des Phosphortribromürs, welches mit Bichloräther, Aethylchloräther und Methylchloräther stets Bromäthyl und in beiden letzteren Fällen noch die Körper $C_4H_8Br_2$ und C_4H_8ClBr, resp. $C_3H_6Br_2$ und C_3H_6ClBr gab. Es wird dadurch mit Evidenz bewiesen, dafs im Bichloräther, und daher auch in denjenigen seiner Derivate, welche das Chlor theilweise oder vollständig durch andere Gruppen ersetzt enthalten, Aethyl als solches unalterirt vorhanden sein mufs, und dafs daher die Chloratome des Bichloräthers einer einzigen Aethylgruppe angehören :

$$3\,C_2H_3Cl_2 . OC_2H_5 + 2\,PBr_3 = 3\,C_2H_5Br + 3\,HBr + 6\,HCl + 6\,C + P_2O_3,$$

$$3\,C_2H_3(C_2H_5)Cl . OC_2H_5 + 2\,PBr_3 = 3\,C_2H_5Br + 3\,C_2H_3(C_2H_5)ClBr + P_2O_3$$

und

$$3\,C_2H_3(CH_3)Cl . OC_2H_5 + 2\,PBr_3 = 3\,C_2H_5Br + 3\,C_2H_3(CH_3)ClBr + P_2O_3.$$

Eben so entscheidend ist der Nachweis der Bildung von Aethylalkohol bei Zersetzung des Bichloräthers durch Wasser :

$$C_2H_3Cl_2 . OC_2H_5 + H_2O = C_2H_5 . OH + C_2H_4Cl_2O\ (?)$$

und in allerhöchstem Grade die Umsetzung des Biäthyläthers mit Jodwasserstoff in ein ächtes Hexyljodür und Aethyljodür :

$$C_2H_3(C_2H_5)_2 . O . C_2H_5 + 2\,HJ = C_2H_3(C_2H_5)_2J + C_2H_5 . J + H_2O.$$

Es steht daher für den Bichloräther die Formel $C_2H_3Cl_2 . O . C_2H_5$ fest.

Auf welche Weise nun aber die beiden Chloratome innerhalb der einen Aethylgruppe vertheilt, ob sie beide an ein und dasselbe Kohlenstoffatom und an welches, ob sie an beide gebunden sind, d. h. welche der folgenden Formeln :

$$
\begin{array}{ccccc}
\text{I.} & \qquad & \text{II.} & \qquad & \text{III.} \\
CHCl_2 & & CH_3 & & CH_2Cl \\
| & & | & & | \\
CH_2 & & CCl_2 & & CHCl \\
| & & | & & | \\
O & & O & & O \\
| & & | & & | \\
C_2H_5 & & C_2H_5 & & C_2H_5
\end{array}
$$

die wahre Constitution des Bichloräthers ausdrückt, ist von Lieben nicht mit voller Sicherheit entschieden worden. Durch den Nachweis, dafs der durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf den Aethylchloräther entstehende Butylalkohol ein secundärer

$$
\begin{array}{c}
CH_3 \\
| \\
CH . OH \\
| \\
C_2H_5
\end{array}
$$

ist, wird die Formel I. allerdings von vornherein ausgeschlossen, läfst sich aber mit II. und III. gleich gut vereinigen. Es könnte nämlich der Aethylchloräther ebensowohl

$$
\begin{array}{ccc}
CH_3 & & CH_2Cl \\
| & & | \\
C\begin{array}{l} \diagup C_2H_5 \\ \diagdown Cl \end{array} & \text{als auch} & C\begin{array}{l} \diagup C_2H_5 \\ \diagdown H \end{array} \\
| & & | \\
O & & O \\
| & & | \\
C_2H_5 & & C_2H_5
\end{array}
$$

sein. Einen Anhaltspunkt zur Entscheidung zwischen beiden Ausdrücken dagegen bietet die von Lieben zweimal veröffentlichte Angabe, dafs der Bichloräther mit Kaliumhydrat theilweise in Essigsäure umgewandelt werde, was nur durch die Formel II. erklärt werden kann :

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CCl_2 \\ | \\ O \\ | \\ C_2H_5 \end{array} + 3\,KOH = 2\,KCl + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ \quad\diagdown OK \end{array} + HO.C_2H_5 + H_2O.$$

Es schien daher diese Formel mit genügender Sicherheit begründet zu sein, so dafs sich Lieben vorwiegend für sie entschied.

Zu meinen in Folgendem mitgetheilten Arbeiten über den Bichloräther wurde ich durch eben diese Angaben veranlafst. Ich hoffte nämlich durch die Einwirkung der Chlorverbindungen des Phosphors doch noch zu dem Trichloräthan $CH_3 . CCl_3$, gemäfs der Gleichung :

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CCl_2 \\ | \\ O \\ | \\ C_2H_5 \end{array} + PCl_5 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CCl_3 \end{array} + C_2H_5Cl + POCl_3$$

gelangen zu können und beabsichtigte dasselbe alsdann zum Ausgangspunkte einer Reihe von weiteren Untersuchungen zu machen. Diese Hoffnung schlug allerdings fehl, indessen gab mir die Phosphorpentachlorürwirkung entscheidende Aufschlüsse über die Natur des Bichloräthers, welche allerdings mit der Ansicht Lieben's im Widerspruch standen und deshalb sorgfältige Prüfung auch von anderen Seiten her verlangten.

Den zu meinen Untersuchungen nothwendigen Bichloräther bereitete ich genau nach Lieben's Vorschrift *) und wendete besondere Sorgfalt auf möglichste Reindarstellung durch mehrmalige Destillation.

*) Diese Annalen **146**, 181 bis 184.

Einwirkung von Phosphorpentachlorür auf Bichloräther.

Ich mufs sofort damit beginnen, der Behauptung Lieben's*) zu widersprechen, dafs der Fünffach-Chlorphosphor bei gewöhnlicher Temperatur oder bei gelindem Erwärmen auf Bichloräther nicht wirke, wenn auch neuerdings, wohl in Folge meiner ersten vorläufigen Mittheilungen über diesen Gegenstand **), O. Jacobsen ***) dieselbe Angabe macht. Ich habe Bichloräther in allen Stadien der Reinheit sich ausnahmslos mit Phosphorpentachlorür, gleichgültig ob letzteres rein oder mit Trichlorür gemengt war, nach kurzer Zeit unter Erwärmung und bald heftig werdender Gasentwickelung umsetzen gesehen. Zur Untersuchung der hierbei gebildeten Producte verfuhr ich folgendermafsen :

Eine aufwärts gerichtete tubulirte Retorte wurde mit einem Rückflufskühler verbunden, von dessen oberem Ende aus ein Gasleitungsrohr in einen Chlorcalciumapparat führte, hinter welchem die übergehenden Gase und Dämpfe zuerst eine leere und dann eine etwas Wasser enthaltende Woulfe'sche Flasche zu passiren hatten. Sie traten darauf in einen abwärts gerichteten, mit Eiswasser auf 0° gehaltenen Liebig'schen Kühler und zuletzt in ein von Eis und Kochsalz umgebenes U förmiges Kugelrohr ein.

Ehe der Apparat vollkommen zusammengefügt war, wurde die Retorte mit Phosphorpentachlorür beschickt und längere Zeit ein Strom trockenen Chlorgases hindurch geleitet, um etwa noch vorhandenes Phosphortrichlorür zu sättigen; die Chloratmosphäre wurde alsdann durch trockene Luft vollkommen verdrängt. Alle Verbindungen des Apparats wurden hierauf hergestellt, in den Tubulus der Retorte an Stelle

*) Diese Annalen 146, 213.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 61.

***) Daselbst 4, 216.

des Gasleitungsrohres ein mit Glashahn versehener Röhrentrichter eingesetzt und durch diesen allmälig ein Molecul Bichloräther zum Phosphorpentachlorür gebracht. Die Reaction trat alsbald mit ziemlicher Heftigkeit ein, wobei die Masse an einem für den Röhrentrichter eingesetzten Thermometer Temperaturen von 65 bis 70° zeigte. Die aus der stark siedenden Flüssigkeit aufsteigenden Dämpfe flossen dabei gröfstentheils in die Retorte zurück, in der unter 0° abgekühlten Vorlage aber sammelte sich eine sehr reichliche Menge einer farblosen, leichtbeweglichen Flüssigkeit an. Nach etwas mehr als einer halben Stunde war bei Anwendung von circa 200 Grm. Bichloräther die freiwillige Einwirkung beendet, indessen noch etwa ein Viertel des Phosphorsuperchlorids unverändert geblieben. Ich erhitzte daher die Retorte längere Zeit im Wasserbade, bis auch nach dem Erkalten alles gelöst war. Während im ersten Theile der Wirkung nur geringe Salzsäurenebel in der wasserhaltigen Woulfe'schen Flasche auftraten, zeigten sich solche jetzt reichlicher und die Menge der in der stark abgekühlten Vorlage condensirten Flüssigkeit vermehrte sich noch beträchtlich.

Diese *letztere* bestand aus reinem *Aethylchlorür*. Beim Entfernen der Kältemischung begann sie alsbald zu sieden, wobei das Thermometer constant 12° zeigte. Die Dämpfe hatten den angenehmen chloroformartigen Geruch des Chloräthyls und verbrannten unter Salzsäureentwickelung mit schön grün gesäumter Flamme. Um keinen Zwefel an der Identität zu lassen, verwandelte ich den gröfseren Theil der umdestillirten Flüssigkeit durch alkoholische Kaliumsulfhydratlösung in *Mercaptan*, dessen alkoholische Lösung ich durch eine eben solche von Aetzsublimat fällte. Der Niederschlag wurde aus siedendem Weingeist umkrystallisirt und so in schwer löslichen glänzenden Blättchen erhalten. Mit diesen wurde eine Quecksilberbestimmung ausgeführt.

0,3438 Grm. wurde in starker, mit Alkohol vermischter Salzsäure gelöst und durch Schwefelwasserstoff gefällt. Das auf getrocknetem Filter gesammelte Quecksilbersulfid wog 0,2694 Grm. Es entspricht diefs einem Quecksilbergehalte von 67,55 pC., während die Theorie für die Verbindung $C_2H_5 \cdot S - Hg - Cl$ 67,45 pC. verlangt.

Diese Beobachtungen bestätigen im Bichloräther das Vorhandensein einer unveränderten Aethylgruppe und damit die Beschränkung des Chlorgehalts auf die andere des ursprünglichen Aethers.

Das in der zweiten Woulfe'schen Flasche vorgelegte Wasser enthielt ziemlich bedeutende Mengen von *Salzsäure*.

Die in der Retorte zurückgebliebene Hauptmasse, eine nur wenig bräunlich gefärbte Flüssigkeit, wurde hierauf unter guter Kühlung der Dämpfe der fractionirten Destillation unterworfen. Es ging zuerst ein kleiner Theil unter 100°, bei gegen 80° beginnend, über, die Hauptmasse zwischen 100 und 160°, ohne dafs das Thermometer bei irgend einem Punkte Andeutungen von Constanz des Siedepunktes gezeigt hätte. Ich habe vergeblich versucht, durch oft wiederholte Fractionirungen der einzelnen Destillationsantheile, irgend einen reinen Körper zu isoliren.

Die unter 100° übergegangene Fraction bestand fast vollkommen aus *Phosphortrichlorür*. Ein Theil derselben wurde mit Chlorgas zusammengebracht und ging in anscheinend vollkommen festes Phosphorpentachlorür über, welches nach der Zersetzung mit Wasser alle Reactionen der Phosphorsäure gab. Eine andere Portion wurde direct mit Wasser, unter stürmischer Entwickelung von Salzsäure zersetzt. Die klare, etwas aldehydartig riechende Flüssigkeit enthielt neben etwas Phosphorsäure viel phosphorige Säure. Sie fällte aus Sublimatlösung metallisches Quecksilber, hinterliefs beim Eindampfen einen Syrup, welcher bei stärkerem Erhitzen Ströme von Phosphorwasserstoffgas entwickelte, das an seinem Geruch

seiner leichten Entzündbarkeit, stark leuchtenden und einen weifsen Rauch ausstofsenden Flamme und an der Fällung von schwarzem Phosphorkupfer beim Einleiten in eine Kupfersulfatlösung mit Sicherheit erkannt wurde. Nachdem aller Phosphorwasserstoff ausgetrieben war, enthielt der zähe Rückstand nur noch Phosphorsäure. Eine Flüssigkeit von dem angeblichen Siedepunkte des Bichloräthylchlorürs $CH_3 - CCl_3$ (115°) konnte nicht isolirt werden.

Aus den über 100° siedenden Fractionen liefsen sich, wie schon erwähnt, reine Körper ebenfalls nicht abscheiden. Es wurden daher die einzelnen Antheile auf ihre Zersetzbarkeit mit Wasser geprüft.

Alle unter 130° übergegangenen Destillate wirkten auf Wasser unter starker Salzsäureentwickelung ein. Die wässerigen Lösungen waren schwach getrübt, schieden indessen gröfsere Mengen von öligen Producten nicht ab, und besafsen einen eigenthümlichen, stechenden, aldehydartigen Geruch.

Die Zersetzungsflüssigkeiten der Fractionen unter 115° zeigten neben viel Phosphorsäure noch etwas phosphorige Säure durch ihre Reactionen an. In den Destillaten zwischen 115 und 130° konnte nur noch Phosphorsäure nachgewiesen werden. Alle bestanden vorwiegend aus *Phosphoroxychlorid* mit vielleicht noch etwas *Pentachlorür.* Jedenfalls überwog die Menge des Phosphoroxychlorids das ganze in der Reaction gebildete Quantum PCl_5 bedeutend.

Um den erwähnten aldehydartig riechenden Körper zu isoliren, kochte ich die durch Wasser erhaltenen Flüssigkeiten mit Bleioxyd und destillirte nach Eintritt neutraler Reaction zur Hälfte ab. Das Destillat liefs hierbei ein in viel Wasser lösliches farbloses Oel von stechendem Aldehydgeruch fallen, welches indessen keinen constanten Siedepunkt besafs, sich vielmehr beim Sieden unter Salzsäureentwickelung zersetzte. Ich oxydirte es deshalb direct, indem ich den Haupttheil der

Destillate am Rückflufskühler mit einem Ueberschusse von Silberoxyd kochte. Es trat eine starke Reduction von Silber, welches sich theilweise als Spiegel auf der Kolbenwandung absetzte, ein. Als die Niederschläge gesammelt und nach dem Auswaschen in Salpetersäure gelöst wurden, blieb viel Chlorsilber zurück, obgleich die destillirte wässerige Flüssigkeit vorher sich mit Silbernitrat kaum getrübt hatte. Silberacetat konnte nicht erhalten werden, dagegen war ein etwas leichter lösliches Silbersalz vorhanden, welches sich beim Eindampfen unter Silberabscheidung zu zersetzen begann. Um die Säure nicht zu verlieren wurde mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und das vom Schwefelsilber getrennte farblose Filtrat durch Kochen mit Zinkcarbonat neutralisirt. Nachdem auf dem Wasserbade etwas concentrirt worden war, schied sich beim Verdunsten über Schwefelsäure ein in zu Warzen vereinigten Blättchen und Nadeln krystallisirendes Zinksalz ab. Durch Umkrystallisiren gereinigt wurde dasselbe der Analyse unterworfen.

I. 0,1184 Grm. Substanz hinterliefsen bei 110° 0,1017 Trockensubstanz und diese nach dem Glühen 0,0384 Zinkoxyd.

II. 0,2935 Grm. nahmen bei 110° um 0,0420 ab. Das restirende trockene Salz von 0,2515 Gewicht lieferte bei der Verbrennung 0,0630 H_2O und 0,2064 CO_2. Die Masse war während der Verbrennung unter Schmelzung aus dem Schiffchen gestiegen, so dafs das rückständige Zinkoxyd nicht gewogen werden konnte.

III. 0,0950 Grm. bei 110° getrocknetes Salz gaben 0,0223 Wasser, 0,0783 CO_2 und 0,0360 ZnO.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_4H_6ZnO_6 + 2 H_2O$.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_4	48	22,33	—	22,38	22,48
H_6	6	2,79	—	2,78	2,61
Zn	65	30,23	30,30	—	30,41
O_6	96	44,65	—	—	—
	215	100,00			
$C_4H_6ZnO_6$	215	85,66	—	—	
$2 H_2O$	36	14,34	14,10	14,31	
	251	100,00.			

Es war dieses Salz mithin *Zinkglycolat.*

Die über 130° siedenden Producte der Einwirkung von PCl_5 auf Bichloräther zeigten mit Wasser kaum bemerkbare Reaction, waren also von Chlorverbindungen des Phosphors nahezu frei. Weitaus die gröfsere Menge destillirte zwischen 140 und 150° und bestand daher augenscheinlich vorwiegend aus unverändertem Bichloräther, was sich übrigens durch zwei besondere Chlorbestimmungen bestätigte :

I. 0,8406 Grm. gaben 0,6683 Chlorsilber.

II. 0,362 Grm. gaben 0,7223 Chlorsilber.

Hieraus berechnet sich für I. 48,54 pC. Chlor und für II. 48,98 pC.
Bichloräther $C_4H_8Cl_2O$ verlangt 49,65 pC. Chlor.

Die über 150° siedenden Fractionen zersetzten sich bei der Destillation in etwas stärkerem Mafse, als diefs bei dem Bichloräther der Fall zu sein pflegt, unter Salzsäureentwickelung und Zurücklassung von etwas schwärzlich kohligem Rückstand. Sie enthielten theilweise einen chlorreicheren Körper.

Diese Resultate werfen auf die Constitution des Bichloräthers ein ganz neues Licht.

Zunächst zeigt sich, dafs das Phosphorpentachlorür sich bei der Reaction theilweise zu Trichlorür reducirt, die beiden abgegebenen Chloratome wirken augenscheinlich wasserstoffsubstituirend auf einen Theil des Bichloräthers ein. Aehnliche Wirkungen sind schon öfters, so auch von Lieben bei der Reaction zwischen Phosphorpentachlorür und Aethylchloräther *) beobachtet worden.

Zu weit gröfserem Betrage dagegen findet der Uebergang von Phosphorpentachlorür in Oxychlorür statt, wobei die beiden vorher durch Sauerstoff gebundenen Radicale als Chlorüre austreten. Von diesen konnte das Aethylchlorür in grofser

*) Diese Annalen **146**, 218.

Menge isolirt werden. Das andere, resp. die anderen Chlorüre waren zwar nicht rein darstellbar, liefsen sich indessen doch durch ihre Umwandlung beim Kochen mit Wasser und Bleioxyd, sowie ihre darauf folgende Oxydation mit Silberoxyd zu Glycolsäure vollkommen charakterisiren. Da aus ihnen zunächst ein in diese Säure übergehender aldehydartiger Körper entstand, mufs wenigstens die Hauptmenge aus $CH_2Cl . CHCl_2$ bestanden haben. Möglicherweise war diesem auch noch der durch die Chlorsubstitution entstandene Körper $CH_2Cl . CCl_3$ beigemengt, aus welchem durch Silberoxyd wohl zunächst Monochloressigsäure und dann ebenfalls Glycolsäure entstehen konnte.

Diese Bildung von *Glycolsäure* aus einem aldehydartigen Körper läfst sich nun absolut nicht mit der Lieben'schen Bichlorätherformel vereinigen. Wäre derselbe nämlich wirklich

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CCl_2 \\ | \\ O-C_2H_5 , \end{array}$$

so müfste, wie schon erwähnt, durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid daraus neben Chloräthyl $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CCl_3 \end{array}$ gebildet werden, welches Chlorür durch Metalloxyd nur in Essigsäure verwandelt werden könnte. Wäre bei der Reaction von Phosphorsuperchlorid zu Trichlorid aus diesem Bichloräther der Körper

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CCl_2 \\ | \\ O-C_2H_5 \end{array}$$

entstanden und dieser weiter in C_2H_5Cl und $\begin{array}{c} CH_2Cl \\ | \\ CCl_3 \end{array}$ zersetzt worden, so hätte letzterer ohne Weiteres allerdings in Glycolsäure übergehen, aber einen aldehydartigen Körper nicht geben können. Ein Glycolsäure liefernder Aldehyd mufs drei Atome

Wasserstoff enthalten, welche ja an sich in dem Dichloräthyl schon vorhanden sind und diese Wasserstoffatome müssen auf zwei Kohlenstoffatome $\left(\begin{array}{c}CH_2\\|\\CH\end{array}\right)$ vertheilt sein. Der Bichloräther mufs demnach mindestens zum Theil nach der Formel

$$\begin{array}{l}CH_2Cl\\|\\CHCl\\|\\O-C_2H_5\end{array}$$

zusammengesetzt sein.

Möglicherweise enthält er indessen auch noch den isomeren Körper

$$\begin{array}{l}CH_3\\|\\CCl_2\\|\\O-C_2H_5,\end{array}$$

welcher bei der Chloreinwirkung gleichzeitig mit dem obigen entstehen könnte. In diesem Falle müfste sich Essigsäure in der beim Kochen mit Bleioxyd zurückbleibenden Masse nachweisen lassen.

Alle meine darauf gerichteten Bemühungen waren indessen vollkommen erfolglos. Ich habe die rückständige Bleisalzmasse, welche vorwiegend aus Phosphat und basischem Chlorür bestand, mit Wasser ausgekocht, einen Theil der Lösung mit Schwefelsäure versetzt und destillirt. Im Destillat liefs sich keine Spur Essigsäure, sondern nur etwas Glycolsäure nachweisen. Den anderen Theil der Lösung zersetzte ich mit Schwefelwasserstoff und sättigte das Filtrat mit Calciumcarbonat. Beim Verdunsten blieb ein Calciumsalz in den für Glycolat charakteristischen sternförmig gruppirten Nadeln zurück, welche beim Erhitzen mit Alkohol und Schwefelsäure keine Spur des Essigsäureäthergeruches erkennen liefsen. Als ich, in der Meinung es könne die Essigsäure in Form eines ihrer hochbasischen Bleisalze im unlöslichen Theile des Rück-

standes vorhanden sein, diesen direct mit Schwefelsäure destillirte, enthielt das Destillat *nur* Salzsäure.

Es tritt daher bei den oben beschriebenen Reactionen Essigsäure jedenfalls *nicht* auf, und ein Körper von der Formel $CH_3 . CCl_2 . O . C_2H_5$ ist im Bichloräther höchst wahrscheinlich überhaupt nicht vorhanden. Die von mir ausgeführten Veränderungen des Bichloräthers lassen sich daher durch folgende Gleichungen ausdrücken. In der Hauptmenge setzt sich das Phosphorpentachlorür nach der Gleichung :

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHCl \\ | \\ O-C_2H_5 \end{array} + PCl_5 = POCl_3 + C_2H_5Cl + \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHCl_2 \end{array}$$

um ; letzterer Körper wird durch Kochen mit Bleioxyd weiter umgewandelt, wobei zunächst Monochloraldehyd gebildet wird :

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHCl_2 \end{array} + PbO = PbCl_2 + \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHO \end{array}$$

der später mit Silberoxyd Glycolsäure, Silber und Chlorsilber liefert :

$$2\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ C\begin{array}{l}\diagup O \\ \diagdown H\end{array} \end{array} + 4\begin{array}{l} Ag-OH \\ Ag-OH \end{array} = \begin{array}{l} AgCl \\ AgCl \end{array} + 2\,Ag_2 + 2\,H_2O + \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CO \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ O-Ag-Ag-O \end{array} \begin{array}{r} CH_2 . OH \\ \diagdown \\ CO \\ \diagup \end{array}$$

Möglicherweise geht die Einwirkung des Bleioxyds auf die Verbindung $\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHCl_2 \end{array}$ auch weiter, so dafs sich ein *Oxyaldehyd* bildet :

$$2\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHCl_2 \end{array} + 3\,PbO + H_2O = 3\,PbCl_2 + 2\begin{array}{l} CH_2 . OH \\ | \\ CHO \end{array}$$

welcher durch Silberoxyd ohne Abscheidung von Chlorsilber direct in Glycolsäure übergeführt wird.

Neben diesen Hauptreactionen verlaufen Chlorsubstitutionen, die entweder nur den Bichloräther betreffen, z. B.

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CHCl \\ | \\ O - C_2H_5 \end{matrix} + PCl_5 = PCl_3 + \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CCl_2 \\ | \\ O - C_2H_5 \end{matrix} + HCl$$

aus dessen Product theilweise durch PCl_5 dann neben Chloräthyl Tetrachloräthan $\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CCl_3 \end{matrix}$ gebildet werden kann, welches seinerseits von Bleioxyd direct in Bleiglycolat verwandelt würde, oder auch theilweise das vorher entstandene Chlorür $\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CHCl_2 \end{matrix}$ in den gleichen Körper $\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CCl_3 \end{matrix}$ umwandeln. Dabei könnte die Chlorsubstitution übrigens auch an verschiedenen Orten stattfinden und auf dem einen oder anderen Wege $\begin{matrix} CHCl_2 \\ | \\ CHCl_2 \end{matrix}$ gebildet werden, jedenfalls indessen — wenn überhaupt — nur in sehr geringem Betrage.

Um die Complicationen, welche die chlorsubstituirende Wirkung des Phosphorpentachlorürs bewirkt, auszuschliefsen, und die aldehydartigen Körper in reinerer Form zu erhalten, habe ich die Zersetzungen des Bichloräthers mit Wasser und Alkali vorgenommen.

Zersetzung des Bichloräthers durch Wasser.

Lieben *) giebt an, dafs der Bichloräther durch Wasser leicht in Alkohol und einen aldehydartigen Körper von hohem Siedepunkte zersetzt werde. Nach meinen Beobachtungen gelingt indessen diese Zersetzung nur dann vollständig, wenn die Wassermenge sehr grofs gewählt wird (auf 1 Vol. Bichlor-

---

*) Diese Annalen **146**, 180.

äther mindestens 7 bis 8 Vol. Wasser) und die Erwärmung ziemlich lange andauert. Die Temperatur mufs dabei über 100° gehalten werden, da unterhalb derselben die Einwirkung nur äufserst langsam verläuft, und dadurch wird das Operiren in zugeschmolzenen Glasröhren nothwendig. Am günstigsten wirken Temperaturen zwischen 115 und 120°, höher zu gehen ist nicht rathsam, da schon bei 125 bis 130° vollkommene Zersetzung unter Abscheidung eines braunen theerartigen Körpers und Bildung von Gasen erfolgt. Werden die angegebenen Verhältnisse eingehalten, so verwandelt sich die Beschickung der Röhren in einigen Stunden in eine vollkommen homogene, farblose Flüssigkeit, die Röhren öffnen sich nach dem Erkalten ohne Druck. Der Inhalt riecht höchst intensiv aldehydartig und stechend und enthält freie Salzsäure.

Um die letztere zu entfernen, wurde mit Bleioxyd neutralisirt und darauf so lange destillirt, bis die Anfangs sich trübenden und ein Oel abscheidenden Destillate vollkommen klar geworden waren. In gröfseren Wassermengen lösen sich die öligen Tropfen theilweise wieder auf. Aus ihnen oder den wässerigen Flüssigkeiten den Monochloraldehyd, dessen Entstehung in erster Linie zu erwarten war, in reinem Zustande zu gewinnen gelang mir allerdings nicht. Die Oele kochen bei viel zu hoher Temperatur, als dafs sie einfach nur Monochloraldehyd sein könnten — ihre Menge ist immerhin gering, da die entstandenen Aldehyde jedenfalls zum gröfsten Theile in der wässerigen Flüssigkeit enthalten sind. Diese letztere wirkt stark reducirend auf Silberoxyd und beginnt bei der Destillation unter 80° zu sieden. Die ersten Fractionen enthalten vorwiegend den auch von Lieben bereits in dieser Reaction nachgewiesenen Alkohol, welcher Anfangs noch stark aldehydartig riecht und mit grün gesäumter Flamme brennt, durch öftere Rectification über gebrannten Kalk aber vollkommen rein — mit allen Eigenschaften des absoluten Alko-

hols gewonnen werden kann. Zum Ueberflufs habe ich ihn durch destillirte Jodwasserstoffsäure *) in Jodäthyl übergeführt, welches bei 72° vollkommen überging.

Eine gröfsere Menge der wässerigen Destillate wurde mit einem Ueberschusse von Silberoxyd am Rückflufskühler gekocht, bis der Aldehydgeruch vollkommen verschwunden war. Der zum Theil als Spiegel abgeschiedene Silberniederschlag wurde nach völligem Auswaschen in Salpetersäure gelöst und ergab dabei einen beträchtlichen Rückstand von Chlorsilber, so dafs neben der Oxydation eine Substitution von Chlor durch Sauerstoff stattgefunden haben mufste. In dem Filtrate vom Silberniederschlage war nur Silberglycolat vorhanden. Dasselbe wurde durch völliges Verdunsten eines Theiles der Flüssigkeit im dunklen Vacuum über Schwefelsäure direct *rein* erhalten.

0,1735 Grm. hinterliefsen beim Glühen an der Luft 0,1025 Silber oder 59,08 pC., während das Silberglycolat 59,02 pC. verlangt.

Die gröfsere Menge der Flüssigkeit wurde durch Schwefelwasserstoff entsilbert und darauf mit Zinkcarbonat in Zinksalz umgewandelt und als solches durch Krystallisation gewonnen. Es besafs alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des Zinkglycolates, wie folgende Zahlen beweisen.

0,1947 Grm. Substanz wurden bei 110° getrocknet und verloren 0,0277 Wasser. Der Rest von 0,1670 Grm. gab bei der Verbrennung 0,0445 H_2O neben 0,1377 CO_2 und 0,0624 ZnO.

	Berechnet	Gefunden
C_4	22,33	22,49
H_6	2,79	2,90
Zn	30,23	29,98
O_6	44,65	—
	100,00	
$C_4H_6ZnO_6$	85,66	—
2 H_2O	14,34	14,23

*) Nicht rauchende, um nicht etwa durch Reduction Aldehydkörper in Alkohol überzuführen.

Es ist demnach ganz unzweifelhaft, dafs durch die Zersetzung des Bichloräthers durch Wasser, neben Aethylalkohol Chloraldehyd gebildet wird, der Vorgang also wenigstens in grofsem Betrage nach der Gleichung

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CHCl \\ | \\ O{-}C_2H_5 \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ C{-}H \\ \diagdown O \end{matrix} + C_2H_5.OH + HCl$$

verläuft.

Es stieg nun die Frage auf, ob nicht neben dem Monochloraldehyd, den wir zuerst durch Glinsky kennen gelernt haben, in Folge weiter gehender Wassereinwirkung auch der bisher noch nicht bekannt gewordene Oxyaldehyd entstanden sein möchte :

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ COH \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ COH \end{matrix} + HCl.$$

Die Antwort mufste sich durch Oxydation der Flüssigkeiten bei Abwesenheit basischer Verbindungen, d. h. durch Sauerstoffabsorption aus der Luft, entscheiden lassen. Glinsky *) giebt an, dafs der Monochloraldehyd beim Stehen an der Luft in Monochloressigsäure übergeht. War in meinen Flüssigkeiten neben ihm noch Oxyaldehyd vorhanden, so mufste bei längerem Stehen an der Luft ein Gemisch von Monochloresssigsäure und Glycolsäure resultiren.

Einen Theil der wässerigen Flüssigkeiten liefs ich zuerst wochenlang an der Luft, später bis zur völligen Verdunstung im Exsiccator stehen. Es fanden sich in dem Schälchen zweierlei Arten etwas gelblich gefärbter Krystalle vor : lange Nadeln und drusige Warzen, welche beide an feuchter Luft höchst zerfliefslich waren. Sie wurden mechanisch getrennt und jede für sich in wenig Wasser gelöst, die Lösung der Nadeln wurde

*) Zeitschrift für Chemie 1868, 617.

mit Natron genau neutralisirt und lieferte hierauf beim Zusatz von Silbernitrat ein krystallinisches, schwerlösliches Silbersalz, welches beim Erhitzen schwach verpuffte und dabei einen Rückstand von Chlorsilber mit etwas metallischem Silber hinterliefs. Durch Zersetzen mit Salzsäure wurde daraus 53,33 pC. Silber gewonnen, während das Silbermonochloracetat 53,64 pC. Metall enthalten soll. Die nadelförmigen Krystalle waren daher Monochloressigsäure, direct aus Monochloraldehyd entstanden :

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ COH \end{matrix} + O = \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$$

Die warzigen Krystalldrusen erwiesen sich als Glycolsäure. Sie wurden in Wasser gelöst, durch Kochen mit Zinkcarbonat in das Zinksalz verwandelt und dieses durch Krystallisation gereinigt.

0,1947 Grm. desselben verloren, bei 110° getrocknet, 0,0277 Wasser = 14,23 pC., Zinkglycolat verlangt 14,34 pC.

Die rückständigen 0,1670 Grm. Trockensubstanz verbrannten zu 0,0445 H_2O, 0,1377 CO_2 und 0,0624 ZnO. Diese Zahlen entsprechen 2,90 pC. Wasserstoff, 22,49 pC. Kohlenstoff und 29,98 pC. Zink, während sich für trockenes Zinkglycolat bezüglich 2,79, 22,33 und 30,23 pC. berechnet.

Die wässerigen Zersetzungsproducte des Bichloräthers enthalten daher unzweifelhaft neben Monochloraldehyd auch den Aldehyd der Glycolsäure, den Oxyaldehyd; sei es dafs derselbe, wie oben angenommen, aus Chloraldehyd entstanden oder das Wasserumsetzungsproduct eines vorher gebildeten Oxychloräthers ist :

$$\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CHCl \\ \backslash OC_2H_5 \end{matrix} + HOH = \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CHO \end{matrix} + HCl + HOC_2H_5$$

Was endlich die ölförmigen, in reinem Wasser schwer löslichen Körper anbetrifft, welche sich beim Destilliren der sauren wässerigen Zersetzungsflüssigkeit über Bleioxyd bilden, so war ihre Menge allzu gering, um sie vollkommen von ein-

ander zu trennen, da ihrer jedenfalls mehrere zusammen vorhanden waren. Bei der fractionirten Destillation begannen sie bereits unter 100⁰ zu sieden, das Thermometer stieg indessen sehr bald höher. Erst über 150⁰ war alles übergegangen. Es war sehr auffallend, dafs die bei niedrigeren Temperaturen übergehenden Fractionen beim Wiederdestilliren mit ihren Siedepunkten stets beträchtlich hinaufrückten, so dafs das ganze Verhalten den Eindruck machte, als ob aus leicht siedenden Substanzen durch wiederholte Destillation allmälig schwer flüchtige Körper gebildet würden. Ich komme auf diese Producte später wieder zurück, will aber hier schon die Resultate von Chlorbestimmungen angeben, welche ich an ihnen ausgeführt habe. Aus einem Theile der unter 100⁰ siedenden Antheile wurde durch Ausschütteln mit Aether und Verdunsten eine Flüssigkeit gewonnen, welche bei 93 bis 95⁰ gröfstentheils überging, aber bei wiederhohlten Destillationen, stets neben Wasser einen höher siedenden Körper lieferte. Die bei 93 bis 95⁰ siedende Flüssigkeit wurde in einem Fläschchen durch Einhängen von Chlorcalciumstückchen in die Atmosphäre getrocknet und dann einer Chlorbestimmung unterworfen.

0,3737 Grm. geben, in zugeschmolzenem Glasrohr mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat oxydirt, 0,4309 Chlorsilber = 28,52 pC. Chlor, d. h. die der Formel eines Hydroxychloräthers $C_2H_3Cl(OH) . O . C_2H_5$ entsprechende Zahl (28,51 pC.).

Die geringe Menge höher siedender Oele (über 130⁰) wurde ebenso auf ihren Chlorgehalt untersucht.

0,470 Grm. lieferten 0,5442 Chlorsiber = 28,65 pC. Chlor.

Es geht daraus hervor, dafs aufser Chloraldehyd noch andere chlorhaltige Körper unter den Zersetzungsproducten vorhanden sein müssen. Während nämlich ersterer 45,22 pC. Chlor verlangt und Bichloräther 49,65 pC. enthält, kommen die Chlorgehalte beider Substanzen sehr nahe dem für einen Hydroxylchloräther berechneten ($C_2H_3Cl(OH) . O . C_2H_5$ = 28,51 pC.).

Da von diesen Körpern bei der Wasserzersetzung nur sehr geringe Mengen gebildet worden waren, versuchte ich sie durch Behandeln des Bichloräthers mit concentrirter Alkalilösung darzustellen, durch welche an die Stelle des Chlors wohl Hydroxyl gesetzt werden konnte, ohne dafs die Spaltung durch Wasser eine sehr grofse Ausdehnung zu gewinnen vermochte. Die unternommenen Versuche waren in der That vom besten Erfolge begleitet.

Zersetzung des Bichloräthers durch Alkali.

Fügt man zu Bichloräther, welcher sich in einem, mit Rückflufskühler versehenen Kolben befindet, allmälig eine höchst concentrirte Auflösung von Alkali, so tritt heftige Reaction ein, welche sich bei jedesmaligem Alkalizusatze wiederholt, bis den Moleculen entsprechende Mengen der Ingredienzien beieinander sind. Ein Alkaliüberschufs wirkt alsdann nicht mehr bemerkbar ein, nur wird die bisher gelbgefärbte Flüssigkeit tief braun. Nach dem Erkalten des Reactionsgemisches wurde die ölige Flüssigkeit von reichlich in festem Zustande abgeschiedenen Salzen getrennt und für sich der Destillation unterworfen. Das Sieden begann etwa bei 80° und das Thermometer stieg schnell, bis bei 170°, eine kleine Menge brauner Schmieren ausgenommen, alles übergegangen war.

Die ersten Antheile des Destillates besitzen den starken, stechend aldehydartigen Geruch der Wasserzersetzungsproducte und enthalten etwas Alkohol, welcher durch wiederholte Rectification der unter 85° übergegangenen Antheile mit gebranntem Kalk und Ueberführung des Destillates in Jodäthyl nachgewiesen wurde. Seine Menge ist immerhin im Vergleiche zu der Quantität des angewandten Bichloräthers eine aufserordentlich geringe.

Auch die Fractionen 85 bis 95° enthalten noch viel Alkohol, gehen aber in Folge von Wassergehalt trüb über.

Werden sie mit etwas mehr Wasser versetzt, so scheidet sich ein stechend aldehydartig riechendes Oel ab, das mit grün gesäumter Flamme brennt. Ich suchte dasselbe, da sein Chlorgehalt keiner bestimmten Formel genau entspricht (19 bis 20 pC.) durch Fractionirung zu reinigen, machte dabei indessen die Erfahrung, dafs obgleich das Sieden Anfangs bei etwa 90° beginnt, die Siedepunkte beständig steigen; bei wiederholter Destillation der niedrigsten Fractionen zeigt sich dieselbe Erscheinung, so dafs endlich die ganze Masse, aufser etwas Wasser, erst oberhalb 150° übergeht.

Die höheren ursprünglichen Fractionen bilden zwei Schichten, von denen die obere aus Wasser besteht. Die untere ölige Flüssigkeit wurde von diesem getrennt und für sich der Destillation unterworfen. Sie geht vollkommen zwischen 150 und 170° über.

Durch oft wiederholte Fractionirung läfst sie sich in zwei verschiedene Körper scheiden, von denen der eine zwischen 151 bis 155°, der andere bei 163 bis 165° destillirt. Beide Producte wurden der Analyse unterworfen. Die Chlorbestimmung wurde durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat in zugeschmolzenem Rohre, die Verbrennung mit vorgelegtem Silberschwamm vorgenommen.

Fraction 151 bis 155° :

I. 0,4633 Grm. Substanz gaben 0,5291 Chlorsilber.

II. 0,5122 Grm. Substanz gaben 0,5873 Chlorsilber.

III. 0,3304 Grm. Substanz gaben 0,1999 H_2O und 0,4617 CO_2.

IV. 0,2201 Grm. Substanz gaben 0,1463 H_2O und 0,3122 CO_2.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_4H_9ClO_2$:

	Theorie		Versuch				
			I.	II.	III.	IV.	Mittel
C_4	48	38,55	—	—	38,39	38,68	38,53
H_9	9	7,23	—	—	6,72	7,39	7,05
Cl	35,5	28,51	28,25	28,37	—	—	28,31
O_2	32	25,70	—	—	—	—	26,11
	124,5	100,00					100,00.

Es liegt hier demnach ein Hydroxychloräther $C_2H_3(OH)Cl : O . C_2H_5$ vor.

Fraction 163 bis 165⁰ :

I. 0,4359 Grm. Substanz gaben 0,5363 Chlorsilber.

II. 0,4460 Grm. Substanz gaben 0,5605 Chlorsilber.

III. 0,2996 Grm. Substanz gaben 0,1928 H_2O und 0,4547 CO_2.

IV. 0,3452 Grm. Substanz gaben 0,2270 H_2O und 0,5235 CO_2.

Es berechnet sich daraus die Formel $C_8H_{16}Cl_2O_3$:

	Theorie		Versuch				
			I.	II.	III.	IV.	Mittel
C_8	96	41,56	—	—	41,39	41,36	41,38
H_{16}	16	6,93	—	—	7,15	7,31	7,23
Cl_2	71	30,73	30,44	31,09	—	—	30,77
O_3	48	20,78	—	—	—	—	20,62
	231	100,00					100,00

Die Verbindung ist ein unter Wasserabspaltung aus zwei Moleculen Hydroxychloräther entstandenes Condensationsproduct

$$\begin{array}{l} C_2H_3Cl - OC_2H_5 \\ \quad\quad \diagdown O \\ \quad\quad \diagup \\ C_2H_3Cl - OC_2H_5 \end{array}$$

und identisch mit dem neuerdings von O. Jacobsen *) beobachteten Zersetzungsproducte des Bichloräthers mit Wasser. — Beide Körper sind einander sehr ähnlich : schwere farblose, fast ohne Zersetzung destillirbare, in Wasser schwer lösliche Flüssigkeiten von ähnlichem Geruche wie Chloraldehyd, welche sich an der Luft nicht verändern. Gegen Silberoxyd verhalten sie sich wie Aldehyde. Auf diese Eigenschaft komme ich später zurück.

Der Versuch der Dampfdichtebestimmung nach den bisherigen Methoden scheiterte daran, dafs die Dämpfe bei circa 20⁰ über dem Siedepunkt sich stärker zersetzten, so dafs eine tief braune Flüssigkeit in dem kleinen Ballon zurückbleibt. Die Dampfdichtebestimmung des Hydroxychloräthers fiel deshalb etwas

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 216.

höher aus (5,6) als sie der Theorie nach sein sollte (4,3). Ich werde die Bestimmung sobald als möglich nach der Hofmann'schen Methode wiederholen.

Es blieb zuletzt noch die Frage endgültig zu lösen, ob nicht doch unter gewissen Umständen Bichloräther, wie Lieben angiebt, in Essigsäure übergehen kann. Die Salzrückstände der Zersetzung mit Alkali müfsten wenigstens etwas derselben enthalten und waren daher zur Entscheidung der Frage ein passendes Material. Ich löste dieselben in wenig Wasser, neutralisirte mit Kohlensäure und versetzte mit viel absolutem Alkohol. Es schieden sich Chlorkalium und Kaliumcarbonat in grofsen Mengen ab. Das Filtrat wurde hierauf im Wasserbade verdampft, mit absolutem Alkohol ausgezogen und die Lösung von Neuem zur Trockne gebracht. Es hinterblieb ein geringer, schwach gelblicher Salzrückstand. Die wässerige Lösung gab mit Eisenchlorid eine tiefer rothe Färbung, welche für Essigsäure sprechen würde, wenn nicht die Ameisensäure die gleiche Reaction gäbe. Mit etwas concentrirter Schwefelsäure und Alkohol versetzt, brauste die Salzmasse auf und liefs einen schwachen ätherischen Geruch wahrnehmen, der indessen ebenso gut an Ameisenäther wie an Essigäther erinnerte. Bei Zusatz von Silbernitrat zu der Lösung des Salzes bildete sich ein im ersten Momente weifser krystallinischer Niederschlag, der sich aber schnell schwärzte. Bei schwachem Erhitzen wurde unter Aufschäumen massenhaft Silber reducirt. Das heifse Filtrat schied beim Erkalten keine Spur von Silberacetat ab. Es wurde darauf ein Theil der Salzmasse mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Die saure übergegangene Flüssigkeit roch nach Ameisensäure. Mit Quecksilberoxyd geschüttelt und schnell filtrirt, schied das Destillat weifse Flitter von Mercuroformiat ab, welche sich bald unter Abscheidung von Quecksilber zersetzten. Der gröfsere Theil des Destillates wurde mit stark überschüssigem Silberoxyd gekocht und heifs filtrirt. Beim Erkalten schied sich keine Spur von Silberacetat

ab, und beim Verdunsten der Flüssigkeit hinterblieb nichts. Es war somit Essigsäure überhaupt nicht vorhanden gewesen.

Ich habe diese Versuche mehrmals wiederholt, einmal auch Bichloräther mit mehr als vier Moleculen concentrirter Kalilauge gekocht, nie aber auch nur eine Spur von Essigsäure nachweisen können, dagegen immer etwas Ameisensäure. Da ich für diese Versuche im Ganzen mehr als 600 Grm. Bichloräther verwendete, so darf aus den Ergebnissen wohl mit Sicherheit geschlossen werden, dafs Essigsäure überhaupt nicht entsteht.

Eine Vorstellung über den Verlauf des chemischen Processes bei der Einwirkung von Alkali auf den Bichloräther, läfst sich nach folgenden Gleichungen gewinnen, welche mit den erwähnten analytisch nachgewiesenen Zersetzungsproducten in keinem Widerspruche zu stehen scheinen.

Ein grofser Theil des Bichloräthers wird ohne Zweifel in erster Linie in Chlorkalium und in Chloraldehydalkoholat umgewandelt:

$$\text{I.}\quad CH_2Cl.CHCl.O.C_2H_5 + KOH = KCl + CH_2Cl.CH\left\langle{OH \atop OC_2H_5}\right. ;$$

Letzteres wird theilweise zersetzt und dabei Alkohol und Chloraldehyd gebildet:

$$\text{II.}\quad CH_2Cl.CH\left\langle{OH \atop OC_2H_5}\right. = HO.C_2H_5 + CH_2Cl.CHO,$$

welcher durch Alkali unter theilweisem Uebergang in Glycolat verharzt. Der gröfste Theil des Chloraldehydalkoholates oder Alpha-Hydroxychloräthers dagegen liefert, sobald Lösungen der Alkalien in wenig Wasser zur Einwirkung kommen, Wasser und das Condensationsproduct:

$$\text{I.}\quad 2\,CH_2Cl.CH\left\langle{OH \atop OC_2H_5}\right. = H_2O + {CH_2Cl.CH\langle^{OC_2H_5} \atop {\quad >O \atop CH_2Cl.CH{-}OC_2H_5.}}$$

Nur eine kleine Quantität entgeht dieser Zersetzung und ist in den unter 100° übergehenden Destillaten vorhanden, erleidet

aber die gleiche Umwandlung, wenn sie nach dem Trocknen öfters rectificirt wird, vollständig.

Neben diesen Umsetzungen, in welchen Alpha-Hydroxychloräther als erstes Product entsteht, läuft aber eine zweite Zersetzung her, welche ein diesem *isomeres* Product, den bei circa 153⁰ siedenden Beta-*Hydroxychloräther* liefert:

II. $CH_2Cl . CHCl . O . C_2H_5 + KOH = KCl + CH_2(OH) . CHCl . OC_2H_5$,

und dieser ist einer hydrolitischen Condensation nicht fähig.

Obwohl der constante Siedepunkt und die analytischen Resultate die Bildung dieses Beta-Hydroxychloräthers neben den erwähnten Producten unzweifelhaft machten, schien es doch nothwendig, ihn näher zu untersuchen, einerseits wegen Feststellung der angegebenen Formel, andererseits um aus ihm den interessanten Oxyaldehyd zu gewinnen. — Es liefs sich voraussetzen, dafs er durch concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure Oxyaldehyd liefere:

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CHCl \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix} + H_2SO_4 = H . C_2H_5SO_4 + HCl + \begin{matrix} CH_2 . OH \\ | \\ CHO \end{matrix}$$

Auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure erwärmt sich der Beta-Hydroxychloräther unter massenhafter Salzsäuregasentwickelung und Bildung von Aethylschwefelsäure und Oxyaldehyd. Um diesen letzteren von den anderen Einwirkungsproducten zu trennen, wurde die gebräunte Reactionsmasse mit Aether mehrmals geschüttelt, die ätherische Lösung mit Soda neutralisirt, filtrirt und auf dem Wasserbade der Aether abgedampft. Der etwas gelblich gefärbte syrupartige Rückstand besafs den reizenden Aldehydgeruch im höchsten Grade.

Ein Theil desselben, monatelang unter dem Exsiccator, bei öfterem Luftzutritt gehalten, lieferte einen sauren Syrup (Glycolsäure) und keine Spur von Nadeln der Monochloressigsäure, wie sie der Chloraldehyd unter denselben Umständen giebt.

Der Rest des Aldehyds mit Wasser und Silberoxyd auf dem Wasserbade erwärmt liefs einen glänzenden Silberspiegel entstehen. Nach der vollständigen Oxydation zeigte sich bei der Untersuchung eines kleinen Theiles des reducirten Silbers, dafs neben diesem auch etwas Chlorsilber gebildet worden war. Das Verhältnifs des reducirten Silbers zu dem Chlorsilber mufste nun quantitativ bestimmt werden, und zwar geschah diefs auf folgende Weise.

Nachdem der Niederschlag von Silber und Chlorsilber auf ein vorher mit Salpetersäure und Schwefelsäure gewaschenes, bei 110° getrocknetes und gewogenes Filter gebracht war, wurde zur Entfernung von Silberoxyd so lange mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen, bis das Waschwasser mit Salzsäure keine Silberreaction mehr gab. Darauf wurde der silberoxydfreie Niederschlag bei 110° getrocknet und gewogen. Es wurde 3,9759 Grm. erhalten. Von dieser Menge wurde 3,6167 Grm. in einem Kölbchen mit Salpetersäure so lange gekocht, bis alles Silber gelöst war und der Rest (AgCl) auf ein gewogenes Filter gebracht und bei 110° getrocknet. Es resultirten 1,0121 Grm. AgCl.

Demnach waren 1,0121 Grm. AgCl auf 2,6046 Grm. reducirtes Silber vorhanden, während aus Chloraldehyd auf diese Menge von Metall 1,7304 Grm. Chlorsilber hätte abgeschieden werden sollen. Es scheint mir daraus der Schlufs gerechtfertigt, dafs hier wenigstens zum grofsen Theile Oxyaldehyd vorlag.

Die gefundene Chlormenge könnte möglicherweise durch theilweise Umwandlung des Oxyaldehyds in Chloraldehyd bei Gegenwart von Chlorwasserstoffgas, das durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure bei der Reaction in reichlicher Menge gebildet wurde, erklärt werden

$$CH_2(OH).CHO + HCl = CH_2Cl.CHO + H_2O.$$

Da bei der freiwilligen Oxydation indessen Monochloressigsäure *nicht* gebildet wird, so findet wahrscheinlich zwischen dem Oxyaldehyd und Chlorwasserstoff eine ähnliche Reaction wie bei dem gewöhnlichen Acetaldehyd statt. Wie letzterer Aethylidenoxychlorür nach der Gleichung

$$\begin{matrix} CH_3.C{\genfrac{}{}{0pt}{}{-H}{=O}} \\ \\ CH_3.C{\genfrac{}{}{0pt}{}{=O}{-H}} \end{matrix} + 2HCl = \begin{matrix} CH_3.C{\genfrac{}{}{0pt}{}{-H}{-Cl}} \\ \rangle O \\ CH_3.C{\genfrac{}{}{0pt}{}{-Cl}{-H}} \end{matrix} + H_2O$$

giebt, würde Oxyaldehyd theilweise in das analoge *Oxyäthylidenoxychlorür* übergeführt werden können,

$$\begin{matrix} CH_2(OH).C{\genfrac{}{}{0pt}{}{-H}{=O}} \\ \\ CH_2(OH).C{\genfrac{}{}{0pt}{}{=O}{-H}} \end{matrix} + 2HCl = \begin{matrix} CH_2(OH).C{\genfrac{}{}{0pt}{}{-H}{-Cl}} \\ \rangle O \\ CH_2(OH).C{\genfrac{}{}{0pt}{}{-Cl}{-H}} \end{matrix} + H_2O,$$

welches mit Wasser und Sauerstoff direct Glycolsäure neben Salzsäure liefern würde. Die Glycolsäure wurde in ihren Baryt- und Zinksalzen als solche erkannt.

Die freie Schwefelsäure enthaltende, in Aether unlösliche ursprüngliche Flüssigkeit gab nach dem Behandeln mit überschüssigem Baryumcarbonat und Abfiltriren des Baryumsulfates, beim Verdunsten grofse glänzende Krystalle von Baryumäthylsulfat.

Das Condensationsproduct $C_8H_{16}Cl_2O_3$ entwickelt bei Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure so gut wie *gar kein* Salzsäuregas, dagegen bildet sich Chloraldehyd, Wasser und Aethylschwefelsäure.

$$\begin{matrix} CH_2Cl.CH{-OC_2H_5} \\ \rangle O \\ CH_2Cl.CH{-OC_2H_5} \end{matrix} + \begin{matrix} H_2SO_4 \\ H_2SO_4 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2Cl.CHO \\ CH_2Cl.CHO \end{matrix} + H_2O + \begin{matrix} H.C_2H_5SO_4 \\ H.C_2H_5SO_4 \end{matrix}.$$

Den Chloraldehyd durch Fractionirung zu reinigen und so ihn näher zu untersuchen, gelang allerdings nicht, weil er sich unter Chlorwasserstoffgasentwickelung zersetzt, doch andere Versuche machten seine Entstehung unzweifelhaft. — Mit Silberoxyd geht derselbe in Glycolsäure über, unter Abscheidung von sehr viel Chlorsilber und reducirtem Silber. Bei langem Stehen der Lösung an der Luft über Schwefelsäure zeigen sich die nadelförmigen Krystalle von Monochloressigsäure. Mit saurem schwefligsaurem Natrium bildet er

eine krystallinische Verbindung, und Ammoniakgas in eine ätherische Lösung des Chloraldehyds eingeleitet erzeugt eine chlorhaltige Verbindung, die sich beim Verdunsten des Aethers in grofsen, langen, perlmutterglänzenden, rechtwinkeligen Tafeln ausscheidet. Diese sind in Aether ungemein leicht löslich, schmelzen erst bei 136° und erstarren wieder zu einer krystallinischen Masse. Nach zwei Chlorbestimmungen enthalten sie im Mittel 61 pC. Chlor. Wegen Mangel an Substanz konnte leider keine Stickstoffbestimmung gemacht werden, doch liefern die Krystalle beim Erhitzen mit Natronkalk Ammoniak in reichlicher Menge.

Nach der Chlorbestimmung würde dieser Körper möglicherweise als

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHCl\,.\,NH_2 \end{array}$$

oder

$$x\ \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH = NH_2Cl \end{array}$$

angesehen werden können. Seine Constitution bleibt vorderhand allerdings unaufgeklärt.

Allgemeine Zusammenstellung der Resultate.

Durch die Ergebnisse meiner Untersuchung wird für den Bichloräther, unter völliger Beseitigung der bisher noch möglichen Formel $CH_3\,.\,CCl_2\,.\,OC_2H_5$, die Structur

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHCl\,.\,OC_2H_5 \end{array}$$

unzweifelhaft festgestellt. Die Bildung von Chloraldehyd und Oxyaldehyd neben Salzsäure und Alkohol beim Erhitzen mit Wasser :

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHCl\,.\,OC_2H_5 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHO \end{array} + HCl + HOC_2H_5$$

und

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHCl\,.\,OC_2H_5 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_2\,.\,OH \\ | \\ CHO \end{array} + 2\,HCl + HOC_2H_5,$$

wie auch aus den Producten der Einwirkung von Phosphorpentachlorür auf Bichloräther, die absolute Abwesenheit von Essigsäure selbst bei Einwirkung alkalischer Hydrate, die Entstehung zweier isomerer Oxychloräther :

$$\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CHCl.OC_2H_5 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH(OH)OC_2H_5 \end{array},$$

von welchen der erstere nur in Glycolsäure, der letztere auch in seinem Condensationsproducte in Chloressigsäure übergeführt werden kann, liefern dafür sichere Beweise.

Es gelingt danach nunmehr auch, für die meisten der von Lieben dargestellten Umsetzungsproducte des Bichloräthers feste Formeln abzuleiten. Der Lieben'sche Aethoxychloräther bleibt allerdings noch zweifelhaft.

Entweder

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ |\diagup H \\ C—OC_2H_5 \\ \;\diagdown OC_2H_5 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} CH_2.OC_2H_5 \\ |\diagup H \\ C—Cl \\ \;\diagdown OC_2H_5 \end{array}.$$

Dem *Biäthyläther* aber mufs die Formel

$$\begin{array}{l} CH_2.OC_2H_5 \\ |\diagup H \\ C—OC_2H_5 \\ \;\diagdown OC_2H_5 \end{array}$$

ertheilt werden.

Das erste Einwirkungsproduct von Zinkäthyl könnte entweder

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ |\diagup H \\ C—C_2H_5 \\ \;\diagdown OC_2H_5 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} CH_2.C_2H_5 \\ |\diagup H \\ C—Cl \\ \;\diagdown OC_2H_5 \end{array}$$

sein. Für die *erste* Formel spricht unbedingt seine Ueberführbarkeit in das Jodür eines Butylalkohols, der sich nicht zu Säure, sondern zu Keton oxydiren läfst :

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ C\begin{array}{l}\diagup H \\ \diagdown OC_2H_5\end{array} \\ | \\ C_2H_5 \end{array} + 4HJ = HCl + H_2O + C_2H_5J + J_2 + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C\begin{array}{l}\diagup H \\ \diagdown J\end{array} \\ | \\ C_2H_5 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C\begin{array}{l}/H\\ \backslash J\end{array} \\ | \\ C_2H_5 \end{array} + AgOC_2H_3O = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C\begin{array}{l}/H\\ \backslash OC_2H_3O\end{array} \\ | \\ C_2H_5 \end{array}$$

woraus

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C\begin{array}{l}/H\\ \backslash OH\end{array} \\ | \\ C_2H_5 \end{array} \quad \text{und endlich} \quad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ C_2H_5 \end{array}$$

dargestellt wurde.

Der Siedepunkt dieses secundären Butylalkohols (99°) stimmt mit dem des Butylenhydrats (98°), so auch der seines Jodürs (119 bis 120° Lieben) mit dem des Butylenhydrojodürs (117 bis 118°) genügend überein.

Dem zweiten Einwirkungsproducte des Zinkäthyls kommt die Formel

$$\begin{array}{l} CH_2 . C_2H_5 \\ |\,/H \\ C{-}C_2H_5 \\ \;\;\backslash OC_2H_5 \end{array}$$

zu. Der daraus von Lieben erhaltene Hexylalkohol ist demnach

$$\begin{array}{l} C_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C\begin{array}{l}/H\\ \backslash OH\end{array} \\ | \\ C_2H_5 \end{array} \quad \text{d. h.} \quad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C\begin{array}{l}/H\\ \backslash OH\end{array} \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3. \end{array}$$

XVIII. Ueber das Diphtalyl;

von Dr. *Emil Ador* *).

Die von Wislicenus angegebene Methode, durch Eliminirung des Jods aus organischen Jodüren vermittelst molecularen Silbers verschiedene Kohlenstoffgruppen zu verketten, suchte ich zur Isolirung des Radicals der Phtalsäure anzuwenden. Den ursprünglichen Plan, das Phtalylchlorür $C_6H_4\begin{cases}CO.Cl\\CO.Cl\end{cases}$ zunächst in das Jodür zu verwandeln, und erst dieses mit Silberstaub zu zersetzen, liefs ich fallen, als ich bei einem Vorversuche bemerkte, dafs das Chlorür selbst durch Silber angegriffen wurde.

Das Phtalylchlorür erhält man leicht, wenn man ein Gemisch von einem Molecul Phtalsäure mit zwei Moleculen Phosphorpentachlorür, zur Erleichterung der Reaction unter Zusatz von etwas Phosphoroxychlorür, einige Tage in gelindem Sieden erhält. Sobald die Entwickelung von Chlorwassertoff beendet ist, wird aus dem Oelbade destillirt und das bei 270° C. übergehende Phtalyldichlorür für sich aufgefangen. Dasselbe ist eine schwach gelblich gefärbte ölige Flüssigkeit, welche in Wasser untersinkt und sich mit diesem langsam in Salzsäure und Phtalsäure umsetzt. An feuchter Luft verwandelt es sich allmälig in ausgezeichnet schöne klinorhombische Krystalle von Phtalsäureanhydrid, dessen Siedepunkt ich bei 275° (nicht corrigirt) fand. Graebe giebt denselben zu 277° an.

---

*) Die nachstehend mitgetheilte Arbeit wurde im Laboratorium von Prof. Baeyer in Berlin begonnen und eine vorläufige Mittheilung über die dort erhaltenen Resultate in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft **3**, 511 gegeben.

Beim Eintragen kleiner Portionen von bei 150° getrocknetem staubförmigem Silber in das Phtalylchlorür findet unter starker Erwärmung eine lebhafte Reaction statt. Die Masse wird dabei, sobald auf je 10 Theile des Chlorürs 14 Gewichtstheile Silber hinzugefügt worden sind, fest. Um die Reaction zu beenden, wurde schliefslich im Oelbade noch einige Zeit auf 150° erhitzt, wobei reichliche Quantitäten von Phtalsäureanhydrid (Schmelzpunkt 128°) sublimirten.

Das Reactionsproduct wurde sodann fein zerrieben und wiederholt mit Wasser ausgekocht, bis alles Phtalsäureanhydrid in Form von Phtalsäure extrahirt war *), der Rückstand sodann getrocknet und mit siedendem Alkohol vollständig erschöpft. Derselbe hinterliefs eine mehr oder weniger tief braun gefärbte harzige Masse, auf welche ich später zurückkommen werde. Die Quantität des bei der Silbereinwirkung regenerirten Phtalsäureanhydrids ist übrigens, selbst beim völligen Ausschlufs aller Feuchtigkeit während der Reaction und Anwendung durchaus trockener und reiner Ingredienzien immer eine sehr bedeutende. Ich erhielt regelmäfsig ein Viertel vom Gewichte des angewendeten Phtalylchlorürs in Form von Phtalsäure wieder.

Der mit Alkohol erschöpfte Rückstand besteht aus überschüssigem Silber, Chlorsilber, dem *Diphtalyl* und einigen anderen unlöslichen und nicht sublimirbaren organischen Körpern. Um das Diphtalyl zu gewinnen, mufs die ganze Masse in einem Verbrennungsrohre, durch welches man einen

---

*) Bei dieser Gelegenheit mufs ich die Angaben der Lehrbücher über den Schmelzpunkt der Phtalsäure (182°) corrigiren. Unreine Phtalsäure schmilzt sogar noch niedriger, bei etwa 170°, durch Ausfällen der Salze dargestellte allerdings bei circa 180°; aus dem reinen Anhydrid durch Wasser gewonnen, mit Thierkohle gereinigt und wiederholt umkrystallisirt, schmelzen ganze Krystalle bei 213°, ihr Pulver bei 203° C.

schwachen Strom trockenen kohlensauren Gases treibt, destillirt werden. Man erhält ein lockeres krystallinisches Sublimat von orangegelber Farbe, welches viel Aehnlichkeit mit sublimirtem Dinitroanthracen hat. Durch siedendes Wasser wird ihm noch etwas Phtalsäure entzogen. Im Vacuum getrocknet, wird der Körper schliefslich durch wiederholtes Lösen in heifsem Phenol und Ausfällen mit Alkohol gereinigt. Er erscheint dann noch immer etwas, wenn auch nur noch sehr wenig, gelblich gefärbt. In Wasser ist das *Diphtalyl* vollkommen unlöslich, kaum löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und flüssigen Kohlenwasserstoffen. Nur von heifsem Phenol und kalter concentrirter Schwefelsäure wird es in gröfseren Mengen aufgenommen. Es schmilzt etwas oberhalb 300° und sublimirt dabei in zarten verfilzten Nädelchen.

Die Elementaranalyse führt auf die Formel $C_8H_4O_2$, indessen stimmen die erhaltenen Zahlen nur dann mit den von ihr geforderten überein, wenn die Verbrennung mit sehr langer vorgelegter Kupferoxydschicht im continuirlichen Sauerstoffstrome vorgenommen wird. Werden diese Vorsichtsmafsregeln nicht sorgfältig beachtet, so entgeht ein grofser Theil der vollkommenen Oxydation.

I. 0,2187 Grm. bei 200° getrockneter Substanz gaben 0,5720 CO_2 und 0,0617 H_2O.

II. Aus 0,2143 Grm. wurden 0,5629 CO_2 und 0,0618 H_2O erhalten.

III. 0,2308 Grm. bei 150° getrocknet gaben 0,6130 CO_2 und 0,0649 H_2O.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_8	96	72,73	71,3	71,63	72,43
H_4	4	3,03	3,13	3,20	3,12
O_2	32	24,24	—	—	—
	132	100,00.			

Die Untersuchung einer Reihe von Derivaten des Phtalyls stellte heraus, dafs die Formel desselben verdoppelt werden mufs, so dafs die Bildung dieses Körpers nach der Gleichung :

$$2\,C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\,.\,Cl\\CO\,.\,Cl\end{matrix}\right. + 2\,Ag_2 = 4\,AgCl + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO - CO\\CO - CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$$

vor sich geht und in ihm ein wirkliches *Diphtalyl* vorliegt.

Die Ausbeute war auch bei sehr vorsichtig geleiteter Operation eine ziemlich geringe. So ergaben einmal 615 Grm. Phtalylchlorür nach der Einwirkung von 815 Grm. Silberstaub

126 Grm. Phtalsäure	=	25,2 pC.
113 Grm. Diphtalyl	=	18,4 pC.
50 Grm. harzige, in Alkohol lösliche Producte	=	8,1 pC.
in Summa	=	51,7 pC.

entchlorte Producte. Nach oben gegebener Umsetzungsgleichung hätten 65 pC. Diphtalyl erhalten werden sollen. Von dem fehlenden Reste von 13,3 pC. findet sich eine ziemliche Menge in Form von Kohle mit dem rückständigen Chlorsilber gemengt. Es scheinen daher aufser den oben aufgeführten Producten noch andere, nicht flüchtige und in Alkohol unlösliche Stoffe gebildet worden zu sein, welche bei der Sublimation des Diphtalyls zersetzt werden.

Wird das reine *Diphtalyl* in einem Strome atmosphärischer Luft erhitzt, so erhält man ein aus drei verschiedenen Krystallisationen bestehendes Sublimat, nämlich farblose Prismen von Phtalsäureanhydrid, tief roth gefärbte, weiche, in Alkohol sehr leicht lösliche Nadeln, ein Gemenge von Phtalsäureanhydrid mit einem rothen harzartigen in Alkohol löslichen Körper und *Diphtalyl* in Nadeln oder Blättchen. Da bei der Sublimation im Kohlensäurestrom die beiden ersteren Krystallisationen nicht beobachtet werden, so mufs das Diphtalyl bei Luftzutritt Sauerstoff aufnehmen. Dafs es zu den leicht oxydirbaren Körpern in der That gehört, wird durch die in Folgendem mitgetheilten Beobachtungen bewiesen.

Einwirkung der Alkalien auf das Diphtalyl. Diphtalylaldehydsäure. — Uebergiefst man Diphtalyl mit kalter Kali- oder Natronlauge, so findet keine Einwirkung statt, es bleibt, wenigstens für längere Zeit, vollkommen unverändert. Beim Erwärmen dagegen verschwindet es allmälig fast vollständig und die filtrirte Lösung giebt alsdann beim Ansäuren mit Chlorwasserstoff einen voluminösen in Wasser unlöslichen Niederschlag von gelblicher Farbe, welcher von Alkohol, Aether, Chloroform, Ligroïne und Benzol nur in sehr geringen Mengen, leicht dagegen von heifsem Phenol, von kalter Natronlauge und selbst von kohlensaurem Alkali gelöst wird. Nachdem er mit Alkohol gewaschen war, wurde der neue Körper bei 120° getrocknet und analysirt.

Die vollkommene Ueberführung in Kohlensäure und Wasser ist auch hier wieder mit grofsen Schwierigkeiten verbunden und erfordert die gleichen Vorsichtsmafsregeln, wie sie bei der Analyse des Diphtalyls erwähnt wurden. Trotz derselben fällt jedoch die Kohlenstoffbestimmung leicht etwas zu niedrig aus.

I. 0,2317 Grm. Substanz gaben 0,5602 CO_2 und 0,0732 H_2O.

II. 0,2455 Grm. Substanz gaben 0,6055 CO_2 und 0,0795 H_2O.

Diese Zahlen führen am ehesten zu der Formel $C_{16}H_{10}O_5$, von welcher allerdings das Kohlenstoffergebnifs der ersten Analyse noch immer ziemlich abweicht.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{16}	192	68,09	65,94	67,27
H_{10}	10	3,55	3,51	3,60
O_5	80	28,36	—	—
	282	100,00.		

In getrocknetem Zustande bildet die Säure ein sehr voluminöses, undeutlich krystallinisches Pulver von weifser Farbe, welches erst oberhalb 300°, und zwar unter Zersetzung,

schmilzt. Sie entsteht aus dem Diphtalyl augenscheinlich unter Anlagerung der Elemente des Wassers :

$$C_{16}H_8O_4 + H_2O = C_{16}H_{10}O_5$$

oder vielmehr ihre Salze durch Aufnahme von Metallhydrat :

$$C_{16}H_8O_4 + KOH = C_{16}H_9KO_5.$$

Alle Versuche, sie in ganz reinem Zustande zu erhalten, eben so wie reine Salze darzustellen, scheiterten an ihrer aufserordentlichen Veränderlichkeit.

Werden die Lösungen der letzteren sich einige Zeit lang selbst überlassen, so trüben sie sich unter allmäliger Abscheidung gelblicher mikroscopischer Nadeln. Diese Zersetzung findet weit schneller beim Erwärmen, z. B. beim Verdampfen auf dem Wasserbade statt und die Ausscheidung fällt um so reichlicher aus, je vollständiger die Luft abgeschlossen wurde.

Der entstehende Niederschlag ist *Diphtalyl.* Er ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und flüssigen Kohlenwasserstoffen, kann dagegen aus siedendem Phenol umkrystallisirt werden. Im Kohlensäurestrom sublimirt er unverändert, bei Gegenwart der Luft theilweise als Phtalsäureanhydrid. In Alkalien löst er sich bei gelindem Erwärmen leicht auf, die Lösung scheidet aber alsbald einen Niederschlag von gleichen Eigenschaften in verminderter Quantität ab.

Das in Lösung bleibende Salz enthält zwei neue Säuren, welche durch Zusatz von Chlorwasserstoff gefällt werden, die eine von ihnen ist in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform schwer löslich und schmilzt zwischen 250 und 260°. Es ist diefs die im folgenden Abschnitte beschriebene *Diphtalylsäure* $C_{16}H_{10}O_6$, ein Oxydationsproduct von $C_{16}H_{10}O_5$. Die andere Säure löst sich in absolutem Alkohol ziemlich leicht und wird durch Wasser harzartig gefällt. Aus viel siedendem Wasser krystallisirt sie in Prismen und schmilzt bei niedrigerer Temperatur. Sie scheint mit der später zu

beschreibenden Säure $C_{16}H_{10}O_5$ identisch zu sein. Beim Erhitzen der Salze der Säure $C_{16}H_{10}O_5$ an der Luft wird reichlich Sauerstoff absorbirt und weniger Diphtalyl als bei Luftabschlufs ausgeschieden. Als ich einmal Diphtalyl mit Natronlauge in zugeschmolzenen Glasröhren, welche nebenbei noch viel Luft enthielten, längere Zeit auf 100° erwärmt hatte, war es fast vollständig verschwunden. Beim Abbrechen der Capillare des Rohrs unter Wasser wurde letzteres in beträchtlicher Menge aufgesogen. Das rückständige Gas war Stickstoff.

Eine ganz charakteristische Eigenschaft der Säure $C_{16}H_{10}O_5$ ist ferner ihre reducirende Einwirkung auf Silberoxyd. Wird die alkalische Lösung ihres Natriumsalzes mit etwas Silbernitrat vermischt, so entsteht zunächst der braune Niederschlag von Silberoxyd, der sich aber bei zwölfstündigem Stehen, viel schneller beim Kochen, in metallisches Silber verwandelt. Die Natriumsalzlösung enthält dann *Diphtalylsäure* $C_{16}H_{10}O_6$, welche, durch Salzsäure abgeschieden, bei 250° schmilzt.

Diese Reactionen lassen über die Natur der Säure und ihre Constitution kaum mehr einen Zweifel aufkommen : *sie ist gleichzeitig Säure und Aldehyd*, eine *Diphtalylaldehydsäure,* und entsteht, indem bei der Einwirkung von NaOH auf Diphtalyl unter Lösung einer CO — CO-Bindung sich der Wasserstoff an die eine, Oxynatrium an die andere Carboxylgruppe anlagert :

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO - CO\\CO - CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 + HONa = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO \quad - \quad CO\\C{=}O \quad C{=}O\\ \diagdown ONa \quad \diagdown H\end{matrix}\right\rangle C_6H_4.$$

Durch Oxydation vermittelst Sauerstoff der Atmosphäre oder des Silberoxyds verwandelt sich die Aldehydgruppe $\begin{matrix}C{=}O\\ \diagdown H\end{matrix}$ ebenfalls in die Säuregruppe unter Bildung von *Diphtalylsäure :*

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO{-}CO\\CO \quad CO\\ \diagdown ONa \diagdown H\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 + NaOH + Ag_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO{-}CO\\CO \quad CO\\ \diagdown ONa \diagdown ONa\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 + H_2O + Ag_2$$

während beim Erhitzen ihrer Salze in wässeriger Lösung nur ein Theil diese Umsetzung erfährt, indem ein anderer in Diphtalyl und die sauerstoffärmere Säure ($C_{16}H_{10}O_3$?) übergeht. Der Vorgang läfst sich vielleicht durch die folgende Gleichung darstellen :

$$5\,C_{16}H_9NaO_5 = \underset{\text{diphtalylsaures Natrium}}{2\,C_{16}H_8Na_2O_6} + \underset{\text{Salz der sauerstoffärmeren Säure.}}{C_{16}H_9NaO_3} + \underset{\text{Diphtalyl}}{2\,C_{16}H_8O_4} + 2\,H_2O$$

Diphtalylsäure. — Dieselbe ist im vorstehenden Abschnitte als regelmäfsiges Umwandlungsproduct der *Diphtalylaldehydsäure* erwähnt worden. Mit Chlorwasserstoff aus ihren Salzlösungen abgeschieden, wird sie in mikroscopischen Blättchen oder Nadeln erhalten, welche in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich, wenig löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol sind, von Natronlauge, Sodalösung und Phenol aber leicht aufgenommen werden. Sie schmilzt zwischen 245 und 260°, so lange ihr noch etwas der gleichzeitig entstehenden sauerstoffärmeren Säure beigemengt ist. Durch Ausziehen mit Alkohol von letzterer vollkommen befreit, erhöht sich ihr Schmelzpunkt auf 265°, den der reinen Substanz. Ihre Salzlösungen reduciren Silberoxyd nicht mehr, oder doch nur mit weit geringerer Leichtigkeit. Die Verbrennung ist schwer vollkommen auszuführen.

Ich habe die beim blofsen Erhitzen der Salze der Diphtalylaldehydsäure gebildete Diphtalylsäure zweimal analysirt, und zwar war sie einmal aus dem Zinksalze, im anderen Falle aus dem Natriumsalze abgeschieden.

Diphtalylaldehydsäure wurde nämlich, um womöglich ihr Zinksalz in analysirbarem Zustande zu erhalten, mit Wasser und überschüssigem Zinkcarbonat gekocht. Nach einigen Stunden wurde heifs filtrirt und die Flüssigkeit, welche beim Erkalten nichts abschied, auf dem Wasserbade verdampft. Es

hinterblieb ein orangegelbes undeutlich krystallinisches Zinksalz, von welchem

0,2840 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz, im offenen Tiegel verbrannt, 0,1112 Zinkoxyd, entsprechend 31,42 pC. Zink hinterließen.

Die Formel des neutralen Zinksalzes der einbasischen Diphtalylaldehydsäure $C_{32}H_{18}ZnO_{10}$ würde nur 10,37 pC., ein zweibasisches Salz $C_{16}H_8ZnO_5$ dagegen nur 18,84 pC. Metall erfordern. Weit besser stimmt der gefundene Zinkgehalt zu einem anhydrisch basischen Salze der zweibasischen Diphtalylsäure $C_{16}H_8ZnO_6 + ZnO$, welches 29,14 pC. Zink enthalten sollte. Immerhin ist die gefundene Zinkmenge auch für diese Formel noch wesentlich zu hoch.

Die aus diesem Zinksalz durch Chlorwasserstoff abgeschiedene Säure schmilzt nach wiederholter Extraction mit Alkohol bei 265° und ist der Formel $C_{16}H_{10}O_6$ entsprechend zusammengesetzt, demnach *Diphtalylsäure.*

0,2349 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, gaben beim Verbrennen 0,5523 CO_2 und 0,0787 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_{16}	192	64,43	64,12
H_{10}	10	3,35	3,72
O_6	96	32,22	—
	298	100,00.	

Als die aus ihrem rohen Natriumsalze abgeschiedene Diphtalylaldehydsäure in warme Sodalösung eingetragen wurde, verschwand sie in kurzer Zeit. Die Lösung wurde darauf eingeengt und mit starkem Alkohol versetzt, das von dem ausgeschiedenen Carbonat getrennte Filtrat zur Trockne gebracht und mit absolutem Alkohol extrahirt. Es löste sich ein Natriumsalz, welches im trockenen Zustande analysirt, zu keiner möglichen Formel genügend stimmende Zahlen ergab. Es wurde daher mit Chlorwasserstoff ausgefällt und der Niederschlag wie gewöhnlich gereinigt. Der Schmelzpunkt,

welcher für die rohe Säure zu 250° gefunden wurde, lag nun bei 265°. Bei der Analyse lieferten

0,2460 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, 0,5744 CO_2 und 0,0843 H_2O oder

C	63,68
H	3,76.

Das Diphtalyl läfst sich auch direct durch Oxydation mit Salpetersäure in Diphtalylsäure überführen. Zu diesem Behufe wird es mit concentrirter Salpetersäure, welcher zweckmäfsig etwas englische Schwefelsäure zugemischt ist, einige Zeit lang mäfsig erhitzt, bis keine rothen Dämpfe mehr auftreten. Das ganze Reactionsgemisch wird darauf in Wasser gegossen, das abgeschiedene Pulver zuerst mit Wasser und Alkohol gewaschen und in Ammonflüssigkeit kalt gelöst. Die Salzlösung wird hierauf vom zurückbleibenden Diphtalyl getrennt, enthält aber noch fremde Beimengungen, welche sich schon durch die gelbe Färbung zu erkennen geben. Durch fractionirte Fällung mit schwacher Salzsäure kann theilweise Reinigung ausgeführt werden. Die ersten Antheile sind stark gelb gefärbt, die späteren reineren nahezu farblos. Die letzteren wurden über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

I. 0,2337 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,5370 CO_2 und 0,0753 H_2O.

II. 0,2220 Grm., vorher bei 150° getrocknet, lieferten 0,5132 CO_2 und 0,0691 H_2O.

Die aus diesen Ergebnissen berechneten Zahlen für Wasserstoff und Kohlenstoff stimmen, erstere vollkommen, letztere nicht ganz mit der Theorie überein.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C_{16}	64,43	62,67	63,05
H_{10}	3,35	3,58	3,46
O_6	32,22	—	—

Der Schmelzpunkt der analysirten Säure lag bei 259°.

Eine weiter gehende Reinigung wurde durch Wiederauflösen in Ammoniak und Ausfällen des neutralen Ammonsalzes mit Bleiacetat versucht. Der reichlich abgesonderte weifse Niederschlag wurde gut ausgewaschen, in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Unlösliche gesammelt, mit Wasser und später mit Alkohol gewaschen. Letzterer löst ein nicht krystallisirbares saures Harz, welches bei 185° unter theilweiser Verkohlung und Ausgabe eines Sublimats von Phtalsäureanhydrid schmilzt. Bei dem Schwefelblei bleibt die Diphtalylsäure zurück und kann demselben durch verdünntes Alkali entzogen und aus der Salzlösung wieder ausgefällt werden. Nach zweimal wiederholter Behandlung in der angegebenen Weise wurde sie gesammelt, bei 100° getrocknet und analysirt.

0,2807 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,6415 CO_2 und 0,0887 H_2O. Daraus berechnet sich

C	62,33
H	3,51.

Die Säure war demnach durch die öftere Verwandlung in ihr Bleisalz nicht reiner geworden. Ihr Schmelzpunkt lag bei 260°.

Durch die Untersuchung ihres Baryum- und Silbersalzes wurde die oben gegebene Formel der Diphtalylsäure übrigens vollkommen bestätigt.

Diphtalylsaures Baryum. — Das Salz wurde durch Kochen von Diphtalylaldehydsäure mit Barytwasser an freier Luft dargestellt. Von dem ausgeschiedenen Diphtalyl abfiltrirt, wurde die Flüssigkeit durch Kohlensäure von überschüssigem Baryt befreit und aufgekocht. Das Filtrat hinterliefs beim Verdampfen ein in kleinen farblosen Blättchen krystallisirendes Barytsalz, welches über Schwefelsäure getrocknet wurde.

I. 0,6552 Grm. verloren beim Trocknen bei 150 bis 170° zunächst sehr allmälig 0,0212 oder 3,23 pC. Wasser. Der Rückstand

wurde verbrannt, mit Schwefelsäure zersetzt und diese abgeraucht. Es hinterblieben 0,3315 Grm. $BaSO_4$.

Eine andere Portion desselben Salzes wurde durch Lösen der aus Diphtalyl mit Hülfe von Salpetersäure dargestellten, möglichst gereinigten Diphtalylsäure in Barytwasser, Sättigen mit Kohlensäure, Aufkochen, Filtriren und Eindampfen der Lösung dargestellt. Es zeigte vollkommen die Eigenschaften des vorigen. Nach völligem Austrocknen über Schwefelsäure wurde es verbrannt.

II. 0,3056 Grm. ergaben dabei 0,4233 CO_2, 0,0743 H_2O und 0,1292 $BaCO_3$.

Aus diesen Zahlen berechnet sich für das exsiccatortrockene Salz die Formel $C_{16}H_{12}BaO_8$ oder $C_{16}H_8BaO_6 + 2 H_2O$.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{16}	192	40,94	—	40,36
H_{12}	12	2,56	—	2,70
Ba	137	29,21	29,75	29,40
O_8	128	27,29	—	—
	469	100,00.		

Die zwei Molecule Krystallwasser auszutreiben, gelingt nicht, da beim Erhitzen leicht Bräunung der Substanz eintritt. Die aus dem Baryumsalze abgeschiedene Säure schmolz zwischen 255 und 260°.

Diphtalylsaures Silber. — Vermischt man eine Lösung des neutralen diphtalylsauren Ammons mit Silbernitrat, so setzen sich allmälig zu Warzen gruppirte kleine Nadeln des Silbersalzes ab, welche aus heifsem Wasser umkrystallisirt werden können. Bei 110° zersetzen sie sich nicht, werden aber bald oberhalb dieser Temperatur geschwärzt.

I. 0,1080 Grm. hinterliefsen beim Verbrennen 0,0456 metallisches Silber.

II. 0,2052 Grm. gaben 0,0852 Metall.

III. 0,2810 Grm. gaben 0,3751 CO_2, 0,0456 H_2O und 0,1175 Ag.

Die Formel des Salzes ist demnach $C_{16}H_8Ag_2O_6$.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_{16}	192	37,50	—	—	36,41
H_8	8	1,56	—	—	1,80
Ag_2	216	42,19	42,22	41,54	41,81
O_6	96	18,75	—	—	—
	512	100,00.			

Die Versuche, ein Zinksalz von constanter Zusammensetzung zu erhalten, mifsglückten vollständig. Kocht man, wie weiter oben schon beschrieben wurde, Zinkcarbonat und Diphtalylaldehydsäure längere Zeit mit Wasser, so löst sich allmälig ein Zinksalz, welches nach dem Verdampfen auf dem Wasserbade als gelb gefärbte kaum krystallinische Masse zurückbleibt. Verschiedene Darstellungen ergaben aber ganz verschiedene Zinkmengen, obgleich stets in gleicher Weise im Vacuum über Schwefelsäure bis zu constantem Gewichte ausgetrocknet wurde. Die für den Zinkgehalt gefundenen Zahlen lagen zwischen 22,20 und 32,00 pC. Aus allen diesen Salzen wird durch Chlorwasserstoff jedoch die gleiche, bei 250 bis 255° schmelzende Diphtalylsäure abgeschieden, deren oben mitgetheilte Analyse sehr gut stimmende Resultate ergab. Es wurde schon erwähnt, dafs hier unzweifelhaft basische Salze vorliegen. Das neutrale diphtalylsaure Zink sollte nämlich 18,01 pC. Metall enthalten, während sich aus der Formel des basischen Salzes $C_{16}H_8Zn_2O_7$ oder $C_{16}H_8ZnO_6 + ZnO$ 29,41 pC. Zink berechnen.

Die Alkalisalze der Diphtalylsäure krystallisiren undeutlich und sind in hohem Grade zerfliefslich. In ihrer Lösung bringt Kupfersulfat einen voluminösen bläulich weifsen, Bleiacetat einen dichten weifsen Niederschlag hervor.

Oxydirbarkeit der Diphtalylsäure. — Dafs die Diphtalylsäure und ihre Salze sich kaum in reinem Zustande gewinnen lassen, hat in ihrer relativ leicht eintretenden Umwandlung in

Phtalsäure einen ganz besonderen Grund. Diese Umwandlung erfolgt schon beim Abschlufs der Luft, wenn sie mit concentrirten Alkalilaugen gekocht wird. Nach einiger Zeit giebt die Flüssigkeit beim Ansäuern keinen Niederschlag mehr. Aether entzieht ihr dann Phtalsäure und saure Harze, letztere durch Reduction eines Theiles der Diphtalylsäure entstanden.

Beim Kochen der alkalischen Lösung in offenen Gefäfsen wird Sauerstoff aufgenommen und direct Phtalsäure gebildet. Eben so entsteht letztere bei längerem Erhitzen der Diphtalylsäure, natürlich auch bei gleicher Behandlung der Diphtalylaldehydsäure, mit Salpetersäure.

Es liegt auf der Hand, dafs in Folge dieser Reactionen es überhaupt unmöglich ist, reine diphtalylsaure Salze zu erhalten und auch die Entfernung aller Beimengungen der aus ihnen abgeschiedenen Diphtalylsäure selbst mit grofsen Schwierigkeiten verbunden ist.

Die in den erwähnten Umsetzungen gebildete Phtalsäure wurde durch Lösen in Wasser und Eindampfen in ihren charakteristischen Krystallen erhalten. Da sie noch nicht vollkommen rein war, lag ihr Schmelzpunkt bei 170°. Bei wenig höherer Temperatur gab sie bereits ein Sublimat von Phtalsäureanhydrid (Schmelzpunkt 128°).

Einmal habe ich sie analysirt und aus 0,2684 Grm. 0,5724 CO_2 und 0,1021 H_2O oder 58,16 pC. C und 4,23 pC. H erhalten. Phtalsäure $C_8H_6O_4$ verlangt beziehungsweise 57,83 und 3,61 pC.

Die Oxydation geht demnach nach der Gleichung :

$$C_6H_4\begin{cases}-CO-CO- \\ C{=}O \quad\quad\quad CO \\ \quad\diagdown OH \quad\quad \diagdown OH\end{cases}C_6H_4 + O + H_2O = 2\,C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,OH \\ CO\,.\,OH\end{cases}$$

vor sich.

Verhalten der Diphtalylaldehydsäure und Diphtalylsäure bei höherer Temperatur. — Für die Umwandlung der Diphtalylaldehydsäure und Diphtalylsäure in Phtalsäure ist übrigens weder die Gegenwart basischer Hydrate, noch des

freien Sauerstoffs oder oxydirender Agentien unbedingt erforderlich, denn sie erfolgt schon unter Einwirkung der Wärme allein, selbst bei totalem Abschlusse der Luft in zugeschmolzenen Glasröhren.

Die *Diphtalylaldehydsäure,* welche bei raschem Erhitzen erst über 300° schmilzt, verflüssigt sich fast vollständig, wenn sie etwa 6 Stunden lang auf 180° erhitzt wurde. Beim Erkalten wird die Masse hart und krystallinisch und giebt an heifses Wasser *Phtalsäure* ab, welche bei 182° schmilzt und bei höherer Temperatur Anhydrid sublimiren läfst.

Der in Wasser unlösliche Theil wird von Alkohol bis auf einen geringen Rest von *Diphtalyl* leicht gelöst. Durch Wasserzusatz harzig gefällt, kann der gelöste Körper aus kochendem Wasser in weifsen mikroscopischen Nadeln erhalten werden, deren Schmelzpunkt bei 200 bis 225° liegt. Dieselben lösen sich in Alkalien und ihren Carbonaten zu nicht krystallisirbaren Salzen auf und sind die schon erwähnte Säure $C_{16}H_{10}O_8$.

0,2394 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,6595 CO_2 und 0,0893 H_2O oder 75,13 pC. Kohlenstoff und 4,14 pC. Wasserstoff. Die Formel $C_{16}H_{10}O_8$ verlangt beziehungsweise 76,80 und 4,00 pC.

Eine weitere Untersuchung dieser Säure war wegen zu geringen Materials leider nicht ausführbar.

Wird *Diphtalylsäure* einige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so wirft die flüssige Masse Blasen, giebt Wasser aus und es sublimirt viel Phtalsäureanhydrid. Nach Verlauf einer Stunde wurde die Erwärmung unterbrochen und die wieder erkaltete Masse mit siedendem Wasser ausgezogen. Die reichlich gelöste Phtalsäure zeigte den gewöhnlichen Schmelzpunkt.

Der in Wasser unlösliche Rückstand bildete ein fast farbloses Pulver mikroscopischer Nadeln, welches sich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Kohlenwasserstoffen und kalter Natronlauge nicht löste, aus heifsem Phenol leicht

umkrystallisirt werden konnte, von warmer Natronlauge ziemlich schnell aufgenommen wurde und bei Luftabschlufs unverändert sublimirt werden konnte. Es war dieser bei über 300° schmelzende Körper nichts anderes als *Diphtalyl* und gab bei der Verbrennung folgende sehr gut stimmende Zahlen.

0,2415 Grm. Substanz gaben 0,6409 CO_2 und 0,0699 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C_{16}	72,73	72,30
H_8	3,03	3,22
O_4	24,24	—
	100,00.	

Die Diphtalylsäure zersetzt sich daher beim Erhitzen sehr glatt nach der Gleichung :

$$2\,C_6H_4\begin{cases}CO\quad-\quad CO\\CO.OH\ HO.CO\end{cases}C_6H_4 = C_6H_4\begin{cases}CO-CO\\CO-CO\end{cases}C_6H_4$$

$$+\ 2\,C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}\!\!>O + H_2O.$$

Der Vorgang beim Erhitzen der *Diphtalylaldehydsäure* ist in Folge des Vorhandenseins der $CO\!\!-\!\!Gruppe$ etwas ver- $\quad\diagdown H$ wickelterer Natur. Theilweise verläuft er wahrscheinlich dem folgenden Ausdrucke gemäfs :

$$3\,C_{16}H_{10}O_5 = 2\,C_8H_6O_4 + C_{16}H_8O_4 + C_{16}H_{10}O_3$$

Phtalsäure; Diphtalyl; sauerstoffärmere Säure.

Da indessen die Mengen des entstehenden Diphtalyls weit geringere, als die der in Alkohol löslichen Säure $C_{16}H_{10}O_3$ sind, so mufs die Umsetzung in gröfserem Betrage nach einem anderen Schema erfolgen, z. B. :

$$2\,C_{16}H_{10}O_5 = C_8H_4O_3 + C_8H_6O_4 + C_{16}H_{10}O_3$$

Phtalsäureanhydrid; Phtalsäure.

Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Diphtalyl. — Wird Diphtalyl bei gewöhnlicher Temperatur mit Phosphorpentachlorür zusammengebracht, so findet keine Einwirkung statt, bei längerem Erhitzen beider in zugeschmolzenen

Glasröhren auf 160° erhält man indessen eine ölige Flüssigkeit, welche wesentlich aus der Lösung eines neuen Körpers in Phosphortrichlorür besteht. Ein Zusatz von Phosphoroxychlorür zu dem Ingredienzgemisch erleichtert die Reaction bedeutend, so dafs sie nach etwa fünfstündiger Dauer vollendet erscheint. Bei vorsichtigem Oeffnen des erkalteten Rohres entweicht Chlorwasserstoff unter beträchtlichem Druck. Wird die ölförmige bräunliche Flüssigkeit tropfenweise in Wasser gegossen, so zersetzen sich die Chlorverbindungen des Phosphors mit grofser Heftigkeit, während ein flockig krystallinisches Pulver niederfällt. Dasselbe wurde gewaschen und getrocknet und mit siedendem Benzol behandelt. Etwas unverändertes *Diphtalyl* bleibt zurück, von welchem die langsam erkaltende Flüssigkeit Anfangs noch etwas mehr ausscheidet. Sobald sich bei weiterer Temperaturerniedrigung rhombische Tafeln abzusetzen beginnen, wird filtrirt und das Filtrat sich selbst überlassen. Vollkommen erkaltet, findet sich am Boden eine reichliche Menge der tafelförmigen Krystalle, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heifsem Benzol von einer geringen Beimengung feiner Nädelchen getrennt werden können. Sie schmelzen bei 248°, erstarren bei 196° und zeigen dann den erniedrigten Schmelzpunkt 233°. Bei höherer Temperatur scheint der Körper theilweise unverändert zu destilliren, da das Destillat gröfstentheils wieder zu den gleichen Blättchen erstarrt.

I. 0,1702 Grm. wurden nach der Methode von Carius mit rauchender Salpetersäure und salpetersaurem Silber im zugeschmolzenen Rohre bei 200° oxydirt und dabei 0,1465 Chlorsilber erhalten.

II. 0,2062 Grm. lieferten bei der Verbrennung 0,4346 CO_2. Die Wasserstoffbestimmung mifsglückte.

Die für Kohlenstoff und Chlor gefundenen Zahlen entsprechen der Formel $C_{16}H_6Cl_2O_4$.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{16}	192	57,66	—	57,48
H_6	6	1,80	—	—
Cl_2	71	21,32	21,32	—
O_4	64	19,22	—	—
	333	100,00.		

Der neue Körper ist daher ein *zweifach-gechlortes Diphtalyl* und entsteht nach der Gleichung :

$$C_{16}H_8O_4 + 2\,PCl_5 = 2\,HCl + 2\,PCl_3 + C_{16}H_6Cl_2O_4.$$

Wahrscheinlich enthält er in jedem Benzolrest ein Wasserstoffatom durch Chlor ersetzt, so dafs ihm die Formel

$$C_6H_3Cl\left\{\begin{matrix}CO - CO\\CO - CO\end{matrix}\right\}C_6H_3Cl$$

zukommt. In Alkohol löst er sich so gut wie nicht, sehr leicht dagegen in alkoholischer Kalilauge unter Bildung von Chlorkalium. Nach dem Verdampfen des Alkohols bringt Salzsäure in der wässerigen Lösung einen Niederschlag hervor, welcher aus kleinen sechsseitigen in Alkohol ebenfalls sehr schwer löslichen Blättchen besteht, aus Benzol leicht umkrystallisirt werden kann und auch von verdünnter Natronlauge gelöst wird. Sein Schmelzpunkt wurde bei 250° gefunden. Leider war die erhaltene Menge so gering, dafs mir nach der Oxydation eines Theils behufs der Bestimmung noch etwa vorhandenen Chlors nicht genug zu einer Analyse blieb. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist der Körper aber ein *Phenol*, das *Dioxydiphtalyl*

$$C_6H_3(OH)\left\langle\begin{matrix}CO - CO\\CO - CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_3(OH).$$

Der leichte Austritt des Chlors aus dem aromatischen Reste ist eine immerhin etwas auffallende Erscheinung.

Einwirkung von Brom auf Diphtalyl. — Flüssiges Brom löst Diphtalyl in der Kälte reichlich und ohne bemerkbare Einwirkung auf, beim Erhitzen beider entweichen jedoch

grofse Quantitäten von Bromwasserstoff und nach dem Verdunsten des Bromüberschusses bleiben neben Nadeln von unverändertem Diphtalyl hexagonale Blättchen eines Bromsubstitutionsproductes zurück, welche durch öfters wiederholte Krystallisation aus Benzol frei von Diphtalyl erhalten werden. Ich vermuthete in diesem Körper ein Dibromdiphtalyl, das Analogon des oben beschriebenen Chlorsubstitutionsproductes, in Händen zu haben und war daher sehr überrascht, als mehrere Brombestimmungen für die vermuthete Formel viel zu niedrige Resultate ergaben, deren jedoch keines genau zu einer Formel stimmte, da sie stets etwas höher als die für ein Monobromdiphtalyl berechnete ausfielen. Das Product scheint letzteren Körper in überwiegender Menge, daneben aber etwas Dibromdiphtalyl zu enthalten.

Das *Monobromdiphtalyl* läfst sich indessen auf anderem Wege leicht rein darstellen, wenn man nämlich Diphtalyl mit einem Molecule Brom bei Gegenwart von Wasser in zugeschmolzenen Röhren so lange auf 100° erhitzt, bis alles Brom verschwunden ist. Das Wasser enthält alsdann viel Bromwasserstoff, das Diphtalyl ist bis auf eine geringe Menge vollkommen verschwunden, dafür aber ein neuer, in sechsseitigen Blättchen krystallisirender Körper in reichlicher Quantität vorhanden. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Benzol wird er rein erhalten und liefert nun, beim Verbrennen mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat eine der Formel $C_{16}H_7BrO_4$ entsprechende Bromsilbermenge.

0,3076 Grm. gaben nämlich 0,1706 Bromsilber, entsprechend 23,60 pC. Brom, während die Formel 23,32 pC. verlangt.

Die Existenz dieses Bromproductes liefert den sichersten Beweis dafür, dafs der als Diphtalyl bezeichnete Körper wirklich ein solches und nicht einfaches Phtalyl ist

$$\text{Monobromdiphtalyl} = C_6H_3Br\begin{Bmatrix}CO-CO\\CO-CO\end{Bmatrix}C_6H_4.$$

Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung tritt auch hier Bromkalium aus. Leider konnte ich nicht so viel des Bromproductes verwenden, um den bei dieser Reaction entstehenden Körper, der möglicherweise ein Monooxydiphtalyl ist, näher zu untersuchen.

Nebenproducte bei der Darstellung des Diphtalyls. — Ich habe oben angegeben, dafs bei der Einwirkung des staubförmigen Silbers auf Phtalyldichlorür neben Phtalsäure und Diphtalyl noch eine nicht unbeträchtliche Quantität harzartiger, in Alkohol leicht löslicher Producte gebildet wird, deren Untersuchung für die Beurtheilung des Verlaufes der Reaction von Werth sein mufste.

Bei Behandlung derselben mit Sodalösung wird ein grofser Theil aufgenommen. Es bleibt ein harzartiger Rückstand, welcher bis auf eine geringe Menge von Diphtalyl in Alkohol gelöst, und durch Wasser in reinerem Zustande wieder gefällt wurde. Auch von Aether wird der Körper leicht aufgenommen. Bei der Verbrennung ergab er etwas mehr als 70 pC. Kohlenstoff und 4 pC. Wasserstoff, ist also an letzterem reicher als das Diphtalyl.

Die in die wässerige Sodalösung übergegangenen Säuren wurden durch Uebersättigen mit Salzsäure wieder ausgefällt, getrocknet und mit absolutem Alkohol behandelt. Derselbe hinterläfst nach dem Eindunsten ein weifses Pulver, welches alle Eigenschaften der *Diphtalylsäure* besitzt, bei etwas oberhalb 250° schmilzt, von Aether und Benzol wenig, leicht dagegen von heifsem Phenol und kalter Sodalauge gelöst wird. Auch die Analyse ergab zu der Formel der *Diphtalylsäure* leidlich stimmende Zahlen, denn aus 0,2520 Grm. Substanz wurden 0,5817 CO_2 und 0,0891 H_2O erhalten.

	Berechnet	Gefunden
C_{16}	64,43	62,95
H_{10}	3,35	3,93
O_6	32,22	—

Es drängt sich dabei die Frage auf, ob die Diphtalylsäure aus Diphtalyl unter theilweiser Reduction eines Theiles desselben, oder vielleicht direct aus einem Einwirkungsproducte des Phosphorsuperchlorides auf Phtalsäure von der Formel

$$C_6H_4\begin{cases}CO.Cl\\CO.OH\end{cases}$$

entstanden sein möge. Obwohl nicht daran zu zweifeln ist, dafs gewisse Mengen auf die erstgenannte Weise gebildet sein werden — denn bei dem Silberrückstande finden sich nicht sublimirbare, bei der Verflüchtigung des Diphtalyls verkohlende Substanzen — so stellte ich doch noch besondere Versuche zur Entscheidung der zweiten Annahme an.

Es wurde Phtalsäureanhydrid mit nur wenig mehr als einem Molecul Phosphorsuperchlorid in Reaction gebracht. Nachdem die Einwirkung vorüber war, wurde aus einer Retorte zunächst das Phosphoroxychlorid abdestillirt und durch einen schnellen Strom von Kohlensäuregas vollkommen entfernt. Beim Abkühlen des Rückstandes schieden sich reichliche Nadeln von Phtalsäureanhydrid ab. Die von ihnen getrennte Flüssigkeit wurde nun über freier Flamme wiederholt destillirt, bis beim Erkalten auf gewöhnliche Temperatur keine Ausscheidung von Phtalsäureanhydrid mehr stattfand, sondern Alles flüssig blieb. Wurde nun auf 0° abgekühlt, so erstarrte die ganze Masse zu einem Brei länglicher tafelförmiger Krystalle, welche durch Absaugen und Pressen zwischen porösen Platten möglichst von dem flüssigen Phtalyldichlorür getrennt wurden. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Verfahrens waren sie anscheinend rein und schmolzen bei + 17°; bei Temperaturerniedrigung erstarrte die ganze Masse.

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen waren die folgenden :

I. 0,2168 Grm. gaben 0,2249 AgCl.

II. 0,2718 Grm. gaben 0,2898 AgCl.

III. 0,2854 Grm. gaben 0,5166 CO_2 und 0,0511 H_2O

oder

C	49,36	—
H	1,98	—
Cl	25,65	26,38.

Eine Formel mit 8 Atomen Kohlenstoff läfst sich daraus nicht ableiten, denn $C_8H_4O_2Cl_2$ (Phtalyldichlorür) verlangt 47,29 C, 1,97 H und 34,98 pC. Cl, während für $C_8H_5O_3Cl$ 52,03 C, 2,71 H und 19,24 pC. Cl vorhanden sein sollten. Dagegen kommen die gefundenen Werthe der Formel $C_{16}H_9O_5Cl_3$ sehr nahe. Für dieselbe berechnet sich nämlich

C	49,55
H	2,32
Cl	27,48.

Die Krystalle erscheinen somit als eine Verbindung von gleichen Moleculen Phtalyldichlorür und *Phtalylchlorürhydrat:*

$$C_8H_4O_2Cl_2 + C_8H_5O_3Cl = C_{16}H_9O_5Cl_3.$$

Wird dieser Körper mit molecularem Silber erhitzt und genau wie bei der Gewinnung des Diphtalyls aus Phtalyldichlorür verfahren, so entsteht neben Phtalyl und Phtalsäureanhydrid in der That eine grofse Quantität von Diphtalylsäure. Ich glaube daher zu dem Schlusse berechtigt zu sein, es enthalte das Phtalyldichlorür stets gewisse, wenn auch unbedeutende Mengen von *Phtalylchlorürhydrat* oder *Phtalsäuremonochlorür,* welches nach der Gleichung :

$$C_6H_4\begin{cases}CO.Cl & Cl.CO\\CO.OH & HO.CO\end{cases}C_6H_4 + Ag_2 = 2AgCl + C_6H_4\begin{cases}CO & — & CO\\CO.OH & HO.CO\end{cases}C_6H_4$$

direct Diphtalylsäure bildet.

Das Phtalylchlorürhydrat nach dem Schema

$$C_6H_4\begin{cases}CO.Cl\\CO.Cl\end{cases} + C_6H_4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} = 2\,C_6H_4\begin{cases}CO.Cl\\CO.OH\end{cases}$$

darzustellen, gelang nicht; vielmehr trat beim Erhitzen der Ingredienzien stets vollkommene Neubildung zu Phtalsäureanhydrid ein :

$$C_6H_4\begin{cases}CO.Cl\\CO.Cl\end{cases} + C_6H_4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} = 2\,HCl + 2\,C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}\!\!>O.$$

Bei der Behandlung des als Nebenproduct von der Diphtalyldarstellung erhaltenen Säuregemenges mit Alkohol wurde, wie oben angeführt, eine harzartige Säure gelöst und so von der Diphtalylsäure getrennt. Durch Verdunsten dieser Lösung wurde sie zunächts amorph, durch Umkrystallisiren aus viel siedendem Wasser aber in weifsen Nädelchen erhalten. Ihr Schmelzpunkt lag nach wiederholter Reinigung bei 240°; sie lieferte bei dieser Temperatur ein Sublimat von Phtalsäureanhydrid.

0,2690 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben beim Verbrennen 0,1011 H_2O und 0,7061 CO_2, für Wasserstoff und Kohlenstoff somit Zahlen, welche den für die Formel $C_{16}H_{10}O_4$ berechneten sehr nahe kommen.

	Berechnet	Gefunden
C_{16}	72,18	71,59
H_{10}	3,76	4,18
O_4	24,06	—
	100,00.	

Durch Auflösen der Substanz in Ammoniak und Eindampfen wurde das leicht lösliche neutrale Ammonsalz erhalten und aus diesem durch Fällen mit Silbernitrat das Silbersalz als voluminöser, gelblich gefärbter Niederschlag dargestellt. Nachdem es auf dem Filter gesammelt, gewaschen, gut abgeprefst und über Schwefelsäure getrocknet worden war, wurde es analysirt.

Dabei ergaben

I. 0,2774 Grm. Substanz 0,3884 CO_2 0,0548 H_2O und 0,1172 Silber.

II. 0,3852 Grm. hinterliefsen 0,1648 Metall.

Die Formel des Silbersalzes ist daher $C_{16}H_{10}Ag_2O_5$:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C_{16}	38,55	38,18	—
H_{10}	2,01	2,19	—
Ag_2	43,37	42,25	42,78
O_5	16,07	—	—
	100,00.		

Löst man die Säure in Barytwasser und dampft nach Ausfällung des Basisüberschusses in Form von kohlensaurem Salze ein, so hinterläfst die filtrirte Lösung beim Verdunsten im Vacuum farblose Blättchen des sehr leicht löslichen Baryumsalzes, welche sich bei 110 bis 120° im Luftbade unter Wasserverlust bräunen.

0,2289 Grm. der exsiccatortrockenen Substanz verloren beim Erwärmen auf diese Weise 0,0110 Wasser und lieferten nach dem Verbrennen und Umwandlung der Asche in schwefelsaures Salz 0,1215 $BaSO_4$. Die Formel des Salzes mufs demnach $C_{18}H_{10}BaO_5 + H_2O$ sein. Dieselbe verlangt 4,11 pC. H_2O und 31,34 pC. Ba, während die Analyse beziehungsweise 5,10 (wohl in Folge partieller Zersetzung) und 31,20 pC. ergab.

Hiernach unterscheidet sich die den Salzen zu Grunde liegende Säure von der aus dem Natriumsalze in freiem Zustande abgeschiedenen durch den Mehrgehalt an den Elementen eines Molecules Wasser; die letztere scheint ein Anhydrid der ersteren zu sein.

Einigen Aufschlufs über die Beziehungen dieser Körper zu früher erwähnten Substanzen erhielt ich durch die Beobachtung, dafs das Silbersalz beim Erhitzen mit Wasser sich zwar anfänglich löst, sehr schnell aber alles Silber in metallischem Zustande abscheidet und zwar gemengt mit dem organischen Umwandlungsproducte. Ich erhitzte daher einen kleinen Rest des neutralen Ammonsalzes längere Zeit mit einem Ueberschusse von Silbernitratlösung zum Sieden, filtrirte, trocknete den ausgewaschenen Niederschlag und extrahirte ihn mit viel Aether. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterblieb ein undeutlich hrystallinischer organischer Körper, welcher sich bei 90° verflüssigte, bei gleicher Temperatur alsbald aber wieder erstarrte und nachher erst bei 260° schmolz. Leider war die Menge desselben eine so geringe, dafs weitere Prüfungen nicht angestellt werden konnten. Aus dem Schmelzpunkte des Oxydationsproductes ergiebt sich immerhin mit einiger Wahrscheinlichkeit, dafs dasselbe *Diphtalylsäure* ist,

welcher man bei allen möglichen Umwandlungen der Einwirkungsproducte von Silber auf die Phtalylchlorüre begegnet. Die Säure $C_{16}H_{12}O_5$ würde danach eine der folgenden rationellen Formeln haben können :

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO & - & CO \\ CH_2.OH & & HO.CO\end{matrix}\right\}C_6H_4$$

oder

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2 & - & CO \\ CO.OH & & HO.CO\end{matrix}\right\}C_6H_4,$$

von denen die zweite mehr durch die Salze, die erstere mehr durch die leichte Anhydridbildung gestützt würde. Es ist nämlich der Körper $C_{16}H_{10}O_4$ nach seinem Verhalten eher als ein zusammengesetzter Aether

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO & - & CO \\ CH_2 & .\ O\ . & CO\end{matrix}\right\}C_6H_4,$$

denn als Säureanhydrid zu fassen :

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2 & - & CO \\ CO & .\ O\ . & CO\end{matrix}\right\}C_6H_4.$$

Bei den vielen CO-Gruppen im Radicale erscheint übrigens auch die Existenz eines Salzes von der Formel

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO & - & CO \\ CH_2.O.Ag & -Ag.O. & CO\end{matrix}\right\}C_6H_4$$

nicht ganz unmöglich. Bei der Oxydation würde Diphtalylsäure nach einer der Gleichungen

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO & - & CO \\ CH_2.O.Ag & -Ag.O. & CO\end{matrix}\right\}C_6H_4 + Ag_2O$$
$$= 4\,Ag + C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO & - & CO \\ CO.OH & & HO.CO\end{matrix}\right\}C_6H_4$$

oder

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2 & - & CO \\ CO.OAg & -AgO. & CO\end{matrix}\right\}C_6H_4 + Ag_2O$$
$$= 4\,Ag + C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO & - & CO \\ CO.OH & & HO.CO\end{matrix}\right\}C_6H_4$$

entstehen.

Was die Bildung des Körpers $C_{16}H_{10}O_4$ bei der Einwirkung von Silber auf die Phtalylchlorüre anbetrifft, so könnte derselbe aus der Umsetzung von Diphtalylsäure mit Diphtalyl bei höherer Temperatur hervorgegangen sein :

$C_{16}H_{10}O_6$	+	$C_{16}H_8O_4$	=	$C_{16}H_{10}O_4$	+	$2\,C_8H_4O_3$
Diphtalylsäure		Diphtalyl		Neuer Körper		Phtalsäureanhydrid.

Phtalsäureanhydrid wird ja stets, wie früher erwähnt, in grofser Menge erhalten.

Mit den beschriebenen Körpern scheinen die Einwirkungsproducte des molecularen Silbers auf die Phtalylchlorüre noch keineswegs erschöpft zu sein. Ich habe weiter oben erwähnt, dafs nach dem Ausziehen des Reactionsgemisches mit siedendem Wasser und Alkohol und nach dem Aussublimiren des Diphtalyls, dieses zunächst nicht ganz rein erhalten wird und bei dem Chlorsilberrückstande viel Kohle bleibt. Welcher Art die betreffenden, in den angewendeten Flüssigkeiten unlöslichen und nicht unverändert sublimirbaren Körper sind, habe ich nicht ermitteln können.

Zum Schlusse bemerke ich noch ausdrücklich, dafs die in meiner vorläufigen Mittheilung (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3**, 154) aufgeführte Triphtalsäure nicht existirt; der betreffende Körper sich vielmehr als Diphtalylaldehydsäure ausgewiesen hat.

Ein schliefslich angestellter Versuch, die den besprochenen Phtalylderivaten entsprechenden Isophtalylkörper darzustellen, scheiterte gleich am Anfange. Als ich nämlich Isophtalsäure mit Phosphorpentachlorür und etwas Phosphoroxychlorür mäfsig erhitzte, zersetzte sich die ganze Masse unter Verkohlung, so dafs schon das erwartete Isophtalylchlorür nicht dargestellt werden konnte.

XIX. Ueber einige Cyanderivate des Acetons;

von Dr. *Friedrich Urech.*

Unter den möglichen zweibasischen, der Brenzweinsäure isomeren Säuren $C_5H_8O_4$ *) fehlen, nachdem von Wislicenus zuerst die Aethymalonsäure dargestellt worden ist, noch zwei: die Trimethylendicarbonsäure und die Dimethymalonsäure. Letztere sollte sich aus der α-Bromisobuttersäure durch Umwandlung mit Cyankalium und Kochen der α-Cyanisobuttersäure mit Alkalien oder Säuren darstellen lassen:

$$\begin{matrix} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\!\diagup \\ C.CN \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + 2\,HOH = NH_3 + \begin{matrix} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\!\diagup \\ C.CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$$

Herr Professor Wislicenus, welcher mir diesen Theil seiner „synthetischen Untersuchungen über die Säuren $C_nH_{2n}(CO.OH)_2$ **) übertrug, rieth mir an, dabei von der Acetonsäure auszugehen, dieselbe durch Bromwasserstoff zunächst in α-Bromisobuttersäure überzuführen und auf diesem Wege zu dem nöthigen Ausgangsmateriale zu gelangen.

Nach den kritischen Untersuchungen Morkownikoff's ***) entsteht ein und dieselbe Säure

1) nach Städeler †) durch Behandlung von Aceton mit wässeriger Blausäure und Salzsäure — *Acetonsäure;*

2) nach Frankland und Duppa ††) bei Zersetzung des Einwirkungsproductes von Zinkmethyl auf Oxalsäure-Methyläther durch Wasser — *Dimethoxalsäure;*

---

*) Diese Annalen **149**, 219.

) Daselbst **149, 215.

***) Daselbst **146**, 339.

†) Daselbst **111**, 320.

††) Daselbst **128**, 90.

3. nach Morkownikoff*) durch Kochen der gebromten Isobuttersäure mit Barytwasser — *Oxyisobuttersäure.*

Die Städeler'sche, von Morkownikoff**) zur Erzielung gröfserer Ausbeute verbesserte Methode ist ohne Zweifel die wenigst kostspielige und deshalb zur Bereitung gröfserer Mengen der Säure wohl geeignetste. Immerhin ist sie noch mit einigen Uebelständen behaftet, welche vor allem in der grofsen Verdünnung der Ingredienzien mit Wasser ihren Grund haben. Nicht nur wird dadurch das Ausschütteln der Acetonsäure mit Aether wesentlich erschwert, sondern ein grofser Theil des Acetons und der Blausäure entgehen der gegenseitigen Bindung zu dem intermediären *Acetoncyanhydrin*, letztere wird durch die Salzsäure in grofsem Betrage in Ameisensäure übergeführt und das unveränderte Aceton geht verloren.

Herr Professor Wislicenus forderte mich daher zur Anstellung einiger vorausgehender Versuche behufs Auffindung einer zweckmäfsigeren Acetonsäurebereitung auf. Bei ihrer Verfolgung wurden mehrere bis dahin nicht bekannte Cyanderivate des Acetons entdeckt, deren Bearbeitung sich, unter zeitweiliger Verschiebung der ursprünglich gestellten Aufgabe, zunächst empfahl.

1) *Ueber die Einwirkung wasserfreier Blausäure auf reines Aceton.*

Beim Einleiten der Dämpfe völlig entwässerter Blausäure in reines Aceton werden dieselben unter starker Erwärmung absorbirt, so dafs gut gekühlt werden mufs. Ueberläfst man das Gemenge einige Zeit sich selbst und destillirt dann, so steigt das Thermometer bald auf 120°, bei welcher Tem-

*) Zeitschrift für Chemie 1866, 502.

**) Diese Annalen 146, 340.

peratur der gröfste Theil übergeht. Eine Stickstoffbestimmung dieses nach Aceton und Blausäure riechenden Destillates ergab einige Procente weniger als die Formel eines durch Anlagerung von Cyanwasserstoff an Aceton nach der Gleichung

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + H.CN = HO-\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C \\ | \\ CH_3 \end{array}-CN$$

entstehenden *Acetoncyanhydrins* fordert. Wenn auch, wie der oberhalb der Kochtemperaturen der Ingredienzien liegende Siedepunkt unbedingt darthut, eine Verbindung beider stattgefunden hat, so ist dieselbe zunächst nur eine sehr lose, denn bei Zusatz von wässeriger Silbernitratlösung tritt unter Abscheidung alles Cyans als Cyansilber und Rückbildung von Aceton völlige Spaltung ein. An offener Luft verdunstet die ganze Flüssigkeit, ohne einen wesentlichen Rückstand zu hinterlassen, in ziemlich kurzer Zeit. Das ganze Verhalten des Absorptionsproductes, namentlich auch bei der Destillation, stellt dasselbe zu den leicht dissociirbaren Verbindungen.

Eine festere Vereinigung von Aceton und Blausäure tritt theilweise bei monatelangem Zusammenstehen und mehrstündigem Erhitzen des Absorptionsproductes in zugeschmolzenen Glasröhren auf 100° ein. Läfst man die noch unverändert gebliebenen Ingredienzien an freier Luft oder im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur abdunsten, so hinterbleibt eine gelbliche syrupöse Flüssigkeit, welche beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren neben Ammonsalz Acetonsäure liefert. Wird das Erhitzen im Glasrohre tagelang fortgesetzt, so scheiden sich schwarzbraune zähe Massen aus, welche nicht mehr in Acetonsäure übergeführt werden können, obschon sie beim Kochen mit Alkali Ammoniak entwickeln. Ein gleichzeitig beobachteter farbloser, leicht sublimirender, aus seiner wässerigen Lösung in leicht verwitternden Krystallen anschiefsen-

der Körper konnte wegen zu geringer Menge nicht näher untersucht werden.

2) *Einwirkung nascirender Blausäure auf Aceton.*

Da auch der letzt angeführte Weg in Bezug auf Ausbeute und Reinheit der Producte nicht zu wirklich befriedigenden Resultaten führte, so wurde der Versuch gemacht, die Elemente der Blausäure im status nascens auf Aceton einwirken zu lassen. Es war nämlich vorauszusehen, dafs bei der Zersetzung von Cyankalium durch Salzsäure bei Gegenwart von Aceton, das von dem, an Kalium übertretenden, Chlor sich trennende Wasserstoffatom an den Sauerstoff des Acetons angelagert und der nascirende Cyancomplex mit seiner Kohlenstoffvalenz an die freigewordene Valenz des mittleren Aceton-Kohlenstoffatomes gebunden werden konnte.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + HCl + KCN = KCl + HO-\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C \\ | \\ CH_3 \end{matrix}-CN$$

Es wurde zu diesem Zwecke zunächst gepulvertes reines feuchtes Cyankalium mit Aceton überschichtet und gemengt und ein langsamer Strom von Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Nach vollkommener Zersetzung des Cyankaliums wurde die braun gefärbte Masse auf ein Filter geworfen und nach dem Abtropfen der Flüssigkeit der Rückstand mit etwas Aether ausgewaschen. Letzterer wurde verdunstet, die gesammten flüssigen Producte mit Wasser aufgenommen und die stark saure Lösung mit Zinkcarbonat kochend gesättigt. Beim Erkalten der heifs filtrirten Lösungen schieden sich ziemlich reichliche Krystallisationen eines schwer löslichen Zinksalzes ab, welches sich genau wie Zinkacetonat verhielt. Wurde die heifs gesättigte wässerige Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so gab die stark saure Flüssigkeit an

Aether eine krystallinische Säure ab, welche sich nach ihrem ganzen Verhalten als Acetonsäure auswies.

Zweckmäfsiger noch als durch Chlorwasserstoffgas läfst sich die Umsetzung des Cyankalium-Acetongemenges durch rauchende wässerige Salzsäure ausführen. Dieselbe mufs sehr langsam hinzugesetzt werden und zwar, zur directen Darstellung von Acetonsäure, in einer Menge von zwei Moleculen auf ein Molecul Cyankalium :

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + KCN + 2\,HCl + 2\,H_2O = HO-\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C \\ | \\ CH_3 \end{matrix}-CN + KCl + HCl + 2\,H_2O$$

$$= HO-\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C \\ | \\ CH_3 \end{matrix}-CO\,.\,OH + KCl + NH_4Cl.$$

Der Zusatz der Salzsäure geschieht am Besten durch einen mit Glashahn versehenen, unten zu einer capillaren Spitze ausgezogenen Röhrentrichter, durch welchen das Einfliefsen vollkommen regulirt werden kann. In der Minute dürfen nur wenige Tropfen der Säure zu dem Gemisch hinzutreten. Letzteres wird dabei gut umgeschüttelt. Nach vollendeter Einwirkung wird die Masse einige Zeit im Wasserbade erhitzt, zum Abtropfen auf einen Trichter geschüttet und der Rückstand mit Aether nachgewaschen. Die gut durchschüttelten Filtrate theilen sich in zwei Schichten, von welchen die obere, ätherische beim Verdunsten einen stark sauren, an der Luft allmälig vollkommen in krystallinische Acetonsäure übergehenden Syrup hinterläfst. Die Ausbeute fällt sehr reichlich aus.

Diacetoncyanhydrin. — Um zu dem Zwischenproducte, der Verbindung von Aceton mit den Elementen der Blausäure zu gelangen, wurde die eben besprochene Methode dahin abgeändert, dafs auf ein Molecul Cyankalium nur ein Molecul Salzsäure kommt. Der Aetherauszug des Productgemisches

hinterliefs direct einen krystallinischen Rückstand, welcher nach dem Abpressen nicht sauer reagirte. Durch langsame Sublimation gelingt es leicht, den Körper in reinem Zustande zu erhalten.

Die damit angestellten Analysen ergaben folgende Zahlen :

I. 0,1885 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit vorgelegtem Kupfer 0,4030 CO_2 = 0,109909 C. Die Wasserstoffbestimmung mifsglückte.

II. 0,1740 Grm. lieferten 0,1435 H_2O = 0,015944 H und 0,3680 CO_2 = 0,100364 C.

III. 0,1871 Grm. gaben 0,1535 H_2O = 0,017056 H und 0,4029 CO_2 = 0,109882 C.

IV. 0,4060 Grm. lieferten beim Erhitzen mit Natronkalk 0,6150 Platinsalmiak = 0,038523 N.

V. 0,3080 Grm., im zugeschmolzenen Glasrohre mit Salzsäure einige Stunden auf 100° erhitzt und mit Platinchlorid in gewöhnlicher Weise behandelt, lieferten 0,2175 Platin = 0,030758 N.

Diese Ergebnisse führen zu der Formel $C_7H_{13}NO_2$:

	Berechnet		Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_7	84	58,74	58,30	57,69	58,73	—	—
H_{13}	13	9,09	—	9,16	9,12	—	—
N	14	9,79	—	—	—	9,49	9,99
O_2	32	22,38	—	—	—	—	—
	143	100,00,					

Mit Salzsäure zusammengebracht, setzt sich der neue Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur allmälig in Chlorammonium, Aceton und Acetonsäure um; schneller findet diese Zersetzung beim Erhitzen statt. Sämmtliche Spaltungsproducte konnten nachgewiesen werden, als 6 Grm. der Substanz mit etwas mehr als einem Molecule Chlorwasserstoff in Form wässeriger Salzsäure aus einem kleinen Retörtchen abdestillirt wurden. Das noch Salzsäure und Wasser enthaltende Destillat wurde über gebranntem Kalk aufgefangen, einige Zeit mit diesem zusammen stehen gelassen, dann von Neuem destillirt.

Der Siedepunkt war der des Acetons (56°), ebenso der Geruch. Beim Schütteln des Destillates mit saurem schwefligsaurem Natrium schied sich unter Erwärmung die charakteristische Natriumsulfitverbindung ab.

Der Destillationsrückstand enthielt, wie schon durch die eine Stickstoffbestimmung (V.) dargethan wird, Chlorammonium. Er wurde, mit einer genügenden Wassermenge vermischt, durch Kochen mit Zinkcarbonat neutralisirt. Aus der siedend filtrirten Flüssigkeit schied sich beim Erkalten ein schwer lösliches Zinksalz aus,

von welchem 0,0815 Grm. bei 100° getrockneter Substanz beim Verbrennen 0,0245 Zinkoxyd = 0,019600 oder 24,04 pC. Zink hinterliefsen. Die Formel des acetonsauren Zinks verlangt 24,00 pC. Metall.

Elementaranalyse und Zersetzung durch wässerige Säuren charakterisiren den neuen Körper als ein *Diacetoncyanhydrin,* welches nach der Gleichung

$$2\,\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + KCN + HCl = KCl + HO-\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C \\ | \\ CH_3 \end{matrix}-O-\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C \\ | \\ CH_3 \end{matrix}-CN$$

entsteht und bei Einwirkung der Salzsäure entsprechend dem Ausdrucke

$$HO-\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C \\ | \\ CH_3 \end{matrix}-O-\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C \\ | \\ CH_3 \end{matrix}-CN + HCl + 2\,H_2O$$

$$= \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + HO-\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C \\ | \\ CH_3 \end{matrix}-CO.OH + NH_4Cl$$

zersetzt wird.

Das *Diacetoncyanhydrin* ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether und krystallisirt aus diesen Flüssigkeiten in dicken glasglänzenden wasserfreien Prismen. Der Schmelzpunkt konnte nicht genau bestimmt werden, da er sich bei

wiederholtem Umschmelzen im Kapillarröhrchen von 135 auf 152° erhöhte, ob in Folge ursprünglich noch vorhandenen hygroscopischen Wassers, oder durch intramoleculare Veränderungen bedingt, konnte nicht festgestellt werden. In offenem Gefäfse erhitzt, verflüchtigt es sich schon unterhalb der Schmelztemperatur und sublimirt in zarten, langen farblosen Nadeln. Mit Wasser destillirt, geht es mit den Dämpfen des letzteren über.

Diacetoncyanhydrin-Chlorcalcium. — Bei der oben erwähnten Spaltung von circa 6 Grm. des Diacetoncyanhydrins durch Erhitzen mit Salzsäure wurde nach dem Abdestilliren des Acetons von dem zur Entsäuerung und Entwässerung angewendeten gebrannten Kalke bei letzterem eine organische, Stickstoff, Calcium und Chlor enthaltende Verbindung entdeckt, welche aus absolutem Alkohol in prismatischen Krystallen anschofs.

Eine Calcium- und Chlorbestimmung lieferte 14,31 pC. Metall und 24,7 pC. Chlor, Zahlen, welche dem Verhältnifs $CaCl_2$ entsprechen. Leider wurde der Körper in allzugeringer Menge für eine vollkommene Analyse erhalten. Die angegebenen Procentzahlen würden etwa für eine Verbindung von $CaCl_2$ mit zwei Moleculen Monacetoncyanhydrin, $CaCl_2 + 2\,C_4H_7NO$, passen (Cl = 25,27, Ca = 14,23 pC.).

Ein Versuch, diese Substanz auf einem anderen Wege zu erhalten, hatte einen gewissen Erfolg, führte jedoch zu einer anderen Verbindung. Als ich nämlich den concentrirten Aetherauszug des rohen Einwirkungsproductes von Salzsäure auf das Cyankalium-Acetongemisch zur Entwässerung mit gepulvertem und geschmolzenem Chlorcalcium schüttelte und nach einiger Zeit abfiltrirte, setzten sich beim Stehen der Flüssigkeit an der Luft grofse Krystalle ab, welche ebenfalls Calcium, Chlor, Stickstoff und Kohlenstoff enthielten. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurden sie gereinigt und alsdann analysirt.

0,3190 Grm. lieferten beim Glühen mit Natronkalk 0,1855 Platinsalmiak = 0,01166 Stickstoff.

0,4910 Grm. verloren beim Trocknen bei 100° C. zunächst 0,1000 H_2O. Sie wurden darauf in Wasser gelöst und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitrat ausgefällt. Es wurden 0,4200 Chlorsilber, entsprechend einem Chlorgehalte von 0,103902 Grm. oder 21,16 pC. erhalten. Nach Entsilberung des Filtrates wurde das Calcium in gewöhnlicher Weise als Oxalat abgeschieden und als Carbonat gewogen. Es ergaben sich 0,1463 Grm. $CaCO_3$ = 0,058520 Ca oder 11,92 pC.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_7H_{13}NO_2 + CaCl_2 + 5H_2O$, also einem krystallisirten Chlorcalcium, in welchem eines der sechs Wassermolecule durch Diacetoncyanhydrin substituirt ist.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	24,42	—
H_{13}	13	3,78	—
N	14	4,07	3,65
O_2	32	9,30	—
Ca	40	11,63	11,92
Cl_2	71	20,64	21,16
H_2O	18	5,23	—
$4H_2O$	72	20,93	20,37
	344	100,00.	

Die bei 100° entwässerte Substanz ist also nach der Formel $CaCl_2 + C_7H_{13}NO_2 + H_2O$ zusammengesetzt.

Für die vorstehend beschriebenen Verbindungen von Aceton mit Blausäure fehlen bisher vollkommene Analoge, doch stehen einige Derivate des Benzoëaldehyds jedenfalls in nahen Beziehungen zu denselben.

Das Absorptionsproduct von Cyanwasserstoff durch Aceton entspricht in seiner leichten Zersetzbarkeit dem cyanwasserstoffsauren Bittermandelöl Völkel's *), das *Diacetoncyanhydrin* dagegen stellt sich dem Amygdalin in vielen Beziehungen nahe, welches durch die Einwirkung concentrirter Salzsäure in Mandelsäure, Ammoniak und Zucker zersetzt wird, wie das

*) Pogg. Ann. 62, 444.

Diacetoncyanhydrin in Acetonsäure, Ammoniak und Aceton zerfällt. An Stelle des Ketons enthält das Amygdalin Aldehydmolecule, zu denen die Dextrose ohne Zweifel ebenfalls gehört. Letztere ist allerdings als solche im Amygdalin nicht wie das Aceton im Diacetoncyanhydrin enthalten, sondern tritt in Form eines anhydrisirten Condensationsproductes aus zwei Moleculen auf, welche erst durch hydrolytische Spaltung in getrennte Existenz treten. Der Diacetoncyanhydrinformel

```
     CH3   CH3
      |     |
HO—C—O—C—CN
      |     |
     CH3   CH3
```

entspricht in dieser Weise die Amygdalinformel von Schiff*)

```
       ⎧O      C6H5
C6H7 ⎨(OH)3   |
       ⎩—O — C — CN.
       ⎧O      |
C6H7 ⎨(OH)4   H
       ⎩O
```

Eine der Amygdalinsäure entsprechende Diacetonsäure

```
     CH3   CH3
      |     |
HO—C—O—C—CO.OH
      |     |
     CH3   CH3
```

darzustellen ist mir nicht gelungen, doch mag sich eine solche bei Wiederholung der Versuche mit reichlicherem Materiale noch gewinnen lassen.

3) *Einwirkung von Kaliumcyanür, Kaliumcyanat und Salzsäure auf Aceton. Acetonylharnstoff.*

Wird Cyankalium des Handels, welches von seiner Darstellung her stets Kaliumcyanat enthält, mit Aceton überschichtet und allmälig rauchende Salzsäure hinzugefügt, so entsteht ein von dem Diacetoncyanhydrin verschiedenes Pro-

*) Diese Annalen 154, 338.

duct. Schon dem äufseren Ansehen nach verläuft der Procefs etwas anders, da sich dunkel gefärbte Schmieren, wie sie bei Anwendung des reinen Cyankaliums stets in gröfseren Mengen entstehen, kaum bilden. Giefst man nach vollendeter Umsetzung das Flüssige von den ausgeschiedenen Salzen ab und dampft zur Verjagung unverändert gebliebenen Acetons etwas ein, so krystallisirt neben noch etwas Chlorkalium eine organische Verbindung in langen Prismen aus. Von jenem durch Auflösen in Aether, Filtriren und Abdestilliren des Lösungsmittels getrennt, wurde sie durch Abpressen zwischen Filtrirpapier von geringen syrupförmigen Beimengungen befreit und durch Umsublimiren vollständig gereinigt. Vortheilhaft ist es dabei, die Substanz mit einer gröfseren Menge reinen Quarzsandes zu mischen, da sonst die Masse zusammenschmilzt und in Folge dessen leicht verkohlt. Bei vorsichtigem Erhitzen über kleiner Flamme bedeckt sich die Oberfläche des Sandes mit einem glitzernden Rasen feiner farbloser Nadeln, welcher ohne Schwierigkeit rein abgehoben werden kann und direct analysirbar ist.

Bei der Verbrennung mit vorgelegtem Kupfer gaben

I. 0,4795 Grm. Substanz 0,2865 H_2O = 0,031833 H oder 6,64 pC. und 0,8270 CO_2 = 0,225545 C oder 47,04 pC.

II. 0,4905 Grm. Substanz 0,2800 H_2O = 0,031111 H oder 6,34 pC. und 0,8497 CO_2 = 0,231736 C oder 47,24 pC.

Durch Glühen mit Natronkalk wurde erhalten

III. aus 0,6205 Grm. Substanz 2,1070 Platinsalmiak = 0,131989 N oder 21,27 pC.

IV. aus 0,6915 Grm. Substanz 1,0450 Platin durch Glühen des zunächst gewonnenen Platinsalmiaks = 0,147778 N oder 21,37 pC.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_5H_8N_2O_2$, welche durch die Untersuchung der Derivate und Spaltungsproducte vollständig bestätigt wurde.

	Berechnet		Gefunden I.	II.	III.	IV.
C_5	60	46,87	47,04	47,24	—	—
H_8	8	6,25	6,64	6,34	—	—
N_2	28	21,88	—	—	21,27	21,37
O_2	32	25,00	—	—	—	—
	128	100,00.				

Der neue Körper ist daher augenscheinlich durch directe Verbindung der Elemente gleicher Molecule Aceton, Cyanwasserstoff und Cyansäure entstanden:

$$C_3H_6O + CNH + CNHO = C_5H_8N_2O_2.$$

In Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, wird er durch allmäliges Verdunsten der Lösungsmittel in grofsen glasglänzenden Prismen erhalten. Er besitzt einen eigenthümlich bitterlichen Geschmack und schmilzt bei 175° C., sublimirt indessen schon unterhalb dieser Temperatur in Form langer, sehr dünner und spröder Nadeln.

Seinem ganzen Verhalten nach erscheint der neue Körper als ein Harnstoff, in welchem zwei Wasserstoffatome durch den Acetonsäurerest $\underset{|}{CO}.\underset{|}{C}\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3\end{matrix}$ vertreten sind, als *Acetonylharnstoff*:

$$\begin{array}{l} CH_3\ CH_3 \\ \quad \diagdown\diagup \\ \quad C-NH \\ \quad | \qquad \rangle CO \\ \quad CO-NH \end{array}$$

oder als ein Hydantoïn, in welchem die zwei Glycolylwasserstoffatome durch Methyl ersetzt sind, als *Dimethylohydantoïn*, welches dem schon bekannten Aethylhydantoïn

$$\begin{array}{l} CH_2-N\diagup^{C_2H_5} \\ | \qquad \rangle CO \\ CO-N\diagdown_{H} \end{array}$$

oder einem noch darzustellenden Dimethylhydantoïn

$$\begin{array}{l} CH_2-N\diagup^{CH_3} \\ | \qquad \rangle CO \\ CO-N\diagdown_{CH_3} \end{array}$$

isomer ist.

Wie die ächten Harnstoffe, verbindet sich der neue Körper mit Silbernitrat, wenn man eine Lösung gleicher Molecule in Wasser verdunsten läfst. Das *Acetonylharnstoff-Silbernitrat* krystallisirt in grofsen Prismen heraus, welche in Wasser sehr leicht löslich sind, bei schnellem Erhitzen verpuffen, dagegen bei langsam steigender Temperatur ruhig abbrennen.

0,1550 Grm. der Verbindung verloren bei 110° nichts an Gewicht und hinterliefsen nach dem Verbrennen 0,0555 Silber oder 36,02 pC.

Die Formel $C_5H_8N_2O_2 + AgNO_3$ verlangt 36,24 pC. Metall.

Beim Erwärmen der wässerigen Lösung des Acetonylharnstoffes mit frisch gefälltem Silberoxyd verschwindet die dunkle Farbe des letzteren und es setzt sich ein weifses Krystallpulver ab, welches, wegen seiner Schwerlöslichkeit auch in heifsem Wasser, durch Auflösen in Ammoniakflüssigkeit und Wiederausfällen mit Essigsäure oder Salpetersäure gereinigt wurde. Dieses Silbersubstitutionsproduct, der *Silberacetonylharnstoff*, verliert bei 100° nichts an Gewicht, färbt sich dabei nicht, wohl aber dunkelt er leicht am Lichte.

0,2275 Grm. hinterliefsen bei langsamer Verbrennung 0,1050 Silber oder 46,15 pC.

Die Formel $C_5H_7AgN_2O_2$ erfordert 45,95 pC. Silber, während bei der Zusammensetzung $C_5H_8N_2O_2 + AgOH$ nur 42,69 pC. Metall vorhanden sein dürften. Die Silberverbindung entsteht daher nach der Gleichung

$$C_5H_8N_2O_2 + AgOH = H_2O + C_5H_7AgN_2O_2.$$

Wird eine Lösung von Acetonylharnstoff mit Barytwasser längere Zeit gekocht, so entwickelt sich weder Ammon in bemerkbarer Menge, noch tritt irgend nennenswerthe Trübung von gebildetem Baryumcarbonat ein. Als durch Kohlensäuregas überschüssiger Baryt ausgefällt und die aufgekochte und filtrirte erkaltete Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether von noch immer vorhandenem unverändertem Acetonylharnstoff befreit worden war, hinterliefs sie nach dem Verdunsten

einen Syrup, welcher im Vacuum über Schwefelsäure zu einer weifsen bröcklichen Masse eintrocknete, deren wässerige Lösung durch Alkohol gefällt wird.

0,2150 Grm. desselben lieferten 0,1200 Baryumsulfat = 0,070558 Baryum oder 32,82 pC. Diese Zahl kommt der für ein Baryumsalz $(C_5H_8N_2O_2)_2Ba(OH)_2$ berechneten (32,08 pC. Ba) wenigstens sehr nahe.

Die in diesem Salze charakterisirte Umsetzung des Acetonylharnstoffes entspricht der Bildung der Hydantoïnsäure aus Hydantoïn vollständig, auch das neue Baryumsalz gleicht dem Hydantoïnat durchaus. Nach der Gleichung

```
                                 CH3  CH3            CH3  CH3
 CH3  CH3                           \/                  \/
    \/                          NH—C                    C — NH
    C — NH                      /   |                   |     \
2   |     >CO + Ba(OH)2  =    CO    CO—O—Ba—O—CO           CO
    CO—NH                       \                         /
                                 NH2                   H2N
```

entsteht also aus dem Acetonylharnstoff das Baryumsalz einer „*Acetonuraminsäure*“

```
 CH3  CH3
    \/
    C   —   NH
    |        >CO
    CO.OH   NH2
```

welche indessen höchst unbeständig zu sein scheint, da beim Ausschütteln der durch Schwefelsäure zersetzten Lösung mit Aether und Verdunsten des letzteren regenerirter Acetonylharnstoff mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften (Schmelzpunkt 175°) erhalten wurde.

Spaltung des Acetonylharnstoffs durch Säuren. — Durch Kochen mit Salzsäure wird der Acetonylharnstoff nicht wesentlich verändert, sondern kann selbst nach längerer Dauer der Einwirkung aus der sauren Flüssigkeit durch Aether gröfstentheils unverändert ausgezogen werden. Beim Erhitzen indessen mit rauchender Säure in zugeschmolzenen Glasröhren bis auf 150 bis 160° C. findet vollkommene Spaltung unter Bildung

von Kohlensäuregas und Salmiak statt, wobei die Hälfte des ganzen Stickstoffgehaltes in den letzteren übergeht.

0,4895 Grm. Acetonylharnstoff wurden mehrere Stunden in der angegebenen Weise behandelt. Nach dem Erkalten des Rohres wurde die Flüssigkeit mit einem Ueberschusse von Platinchlorid und dann mit Alkohol versetzt und der nach einiger Zeit ausgeschiedene Platinsalmiak gesammelt, geglüht und als Platin gewogen. Von letzteren wurden 0,3540 Grm. erhalten, entsprechend 0,050061 Stickstoff oder 10,23 pC.

Aus dem Verhältnifs $C_5H_8N_2O_2$: NH_3 ergiebt sich die theoretische Zahl 10,94 pC. für den Stickstoff in letzterem. Von der bei der vollständigen Analyse des Acetonylharnstoffs gefundenen Stickstoff-Mittelzahl 21,35 kommt die Hälfte 10,67 pC. dem gefundenen Werthe noch etwas näher.

Das zu niedrige Ergebnifs erklärt sich aus der angewendeten Methode zur Abscheidung des Platinsalmiaks. Es war nämlich zu befürchten, dafs durch Verdampfen der mit Platinchlorid vermischten Lösung sich noch andere in Aether-Alkohol unlösliche Producte abscheiden und so die Quantität des Platinsalmiaks in uncontrolirbarer Weise vermehren möchten. Die Flüssigkeit wurde deshalb nur mit Alkohol vermischt, in welchem das Ammonplatinchlorid nicht absolut unlöslich ist. Erst später, bei Untersuchung des Hauptspaltungsproductes fand ich, dafs die angewendete Vorsichtsmafsregel unnöthig gewesen wäre.

Bei Zersetzung gröfserer Quantitäten des Acetonylharnstoffs (je 5 bis 10 Grm. auf einmal) mufste grofse Sorgfalt auf die Herrichtung der Glasröhren verwendet werden, da dieselben in Folge des starken inneren Gasdruckes leicht sprangen. Derselbe war so bedeutend, dafs sogar nach dem Erkalten einmal beim Erweichen der etwas weit gerathenen capillaren Spitze Explosion des Rohres eintrat. In einem Falle gelang es mir jedoch unter Anwendung eines Rohres von grofser Capacität mit geringer Beschickung bei sehr eng ausgezogener

Capillare dieselbe so zu öffnen, dafs durch schnelles Ueberschieben eines Caoutchoucrohrs fast die ganze, aus der äufserst feinen Oeffnung sehr langsam ausströmende Gasmenge in Barytwasser eingeleitet und durch Titrirung des ausgefallenen Baryumcarbonats die Menge der gebildeten Kohlensäure approximativ bestimmt werden konnte. Ich erhielt dabei vom Gewichte des angewendeten Acetonylharnstoffs 8,2 pC. Kohlenstoff in Form von CO_2, während beim Austritte von einem Molecul CO_2 aus $C_5H_8N_2O_2$ 9,1 pC. desselben hätten gefunden werden sollen.

Aufser Salmiak und Kohlensäure entsteht bei der Zersetzung des Acetonylharnstoffs nur noch ein einziges Product, welches als Chlorwasserstoffverbindung neben Salmiak in der sauren Flüssigkeit gelöst bleibt. Da sie in Alkohol ziemlich leicht löslich ist, so kann sie durch öfteres Extrahiren des Abdampfungsrückstandes mit diesem nahezu frei von Chlorammonium erhalten und darauf durch Umkrystallisiren aus Wasser vollkommen gereinigt werden.

Wird dagegen der Trockenrückstand der Spaltungsproducte in wässeriger Lösung mit Kalihydrat erwärmt, bis kein Ammoniak mehr entweicht, der Alkaliüberschufs sodann durch Kohlensäure neutralisirt und die Flüssigkeit wieder verdunstet, so löst mäfsig starker Alkohol das salzsäurefreie Spaltungsproduct auf, welches seinerseits durch öfteres Umkrystallisiren aus Wasser vollkommen rein gewonnen werden kann.

I. 0,1920 Grm. gaben, mit vorgelegtem Kupfer verbrannt, 0,1585 Wasser = 0,017611 H oder 9,17 pC.

II. Aus 0,1915 Grm. wurden auf gleiche Weise 0,1545 Wasser = 0,017167 H oder 8,96 pC., und 0,3290 Kohlensäure = 0,089727 C oder 46,85 pC. erhalten.

III. 0,2955 Grm. wurden mit Natronkalk geglüht und ergaben 0,6215 Platinsalmiak = 0,038931 N oder 13,17 pC.

IV. Aus 0,1590 wurde durch Glühen des auf gleiche Weise erhaltenen Platinsalmiaks 0,1545 Platin, entsprechend 0,02185 N oder 13,75 pC. erhalten.

Aus diesen Ergebnissen berechnet sich die Formel $C_4H_9NO_2$.

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_4	48	46,60	—	46,85	—	—
H_9	9	8,74	9,17	8,96	—	—
N	14	13,59	—	—	13,17	13,75
O_2	32	31,07	—	—	—	—
	103	100,00.				

Die gefundene Formel ist die einer Amidobuttersäure, der Körper die *Alphaamidoisobuttersäure.* Dieselbe krystallisirt aus Wasser in kleinen neutral reagirenden sechsseitigen Tafeln von süfsem Geschmack, welche bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren ohne vorher zu schmelzen. Die Spaltung des Acetonylharnstoffs durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150 bis 160° verläuft deshalb nach der Gleichung :

$$\begin{array}{l} CH_3\ CH_3 \\ \quad \diagdown\diagup \\ \quad C - NH \\ \quad | \qquad \rangle CO \\ \quad CO - NH \end{array} + 2HCl + 2H_2O = \begin{array}{l} CH_3\ CH_3 \\ \quad \diagdown\diagup \\ \quad C - NH_2.HCl \\ \quad | \\ \quad CO.OH \end{array} + NH_4Cl + CO_2,$$

mit welcher, wie oben bereits mitgetheilt wurde, die Ergebnisse der quantitativen Bestimmung des Salmiakstickstoffs und der approximativen Kohlensäureermittelung vollkommen im Einklang stehen.

Auch in ihren chemischen Eigenschaften stimmt die *Alphaamidoisobuttersäure* mit den Glycinkörpern durchaus überein. Beim Kochen ihrer wässerigen Lösung mit Kupfercarbonat erhält man eine tief dunkelblaue Flüssigkeit, welche beim Abdampfen kleine violetblaue Krystallblättchen hinterläfst. In Wasser sind dieselben sehr leicht löslich, nicht in Alkohol, so dafs die Kupferverbindung durch Ausfällen der wässerigen Lösung mit Weingeist als violetblauer Niederschlag rein erhalten werden kann.

Sie verliert im Luftbade selbst bei 150° nichts an Gewicht. 0,0810 Grm. hinterliefsen nach dem Verbrennen und Glühen an der Luft 0,0242 Kupferoxyd, welchem 0,01933 Kupfer oder 23,86 pC. entsprechen. Die Formel der *Kupridamidobuttersäure* $(C_4H_8NO_2)_2Cu$ verlangt 23,73 pC. Metall.

Eine wässerige Lösung der Alphaamidoisobuttersäure nimmt frisch gefälltes Silberoxyd in reichlicher Menge auf und giebt beim Verdunsten des Filtrats zarte seideglänzende Nadeln, welche beim Verbrennen 52,08 pC. Silber hinterliefsen. Die Formel der *Silber-Alphaamidoisobuttersäure* $C_4H_8AgNO_2$ verlangt 51,42 pC. Metall.

Weiter oben wurde bereits der Chlorwasserstoffverbindung Erwähnung gethan und ihre Reindarstellung aus dem Gemisch der Spaltungsproducte besprochen.

Die *Chlorwasserstoff-Alphaamidoisobuttersäure* krystallisirt in kurzen, farblosen, durchsichtigen, glasglänzenden Prismen, welche sich sehr leicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, dagegen nicht in Aether lösen und stark sauer reagiren. Sie enthalten Krystallwasser, welches bei 100° indessen nicht vollständig ausgetrieben werden kann. Bei wenig höherer Temperatur geht etwas Salzsäure mit den Wasserdämpfen fort. Ich zog es daher vor, die ungetrocknete Substanz der Analyse zu unterwerfen.

I. 0,3750 Grm. gaben 0,2785 H_2O = 0,030944 H oder 8,25 pC., und 0,3785 CO_2 = 0,103227 C oder 27,45 pC.

II. 0,4030 Grm. Substanz lieferten 0,2945 H_2O = 0,032722 H oder 8,16 pC., und 0,4065 CO_2 = 0,110864 C oder 27,51 pC.

III. Aus 0,5762 Grm. wurden 0,6925 Platinsalmiak erhalten, entsprechend 0,043376 N oder 7,53 pC.

IV. 0,9755 Grm., in wässeriger Lösung mit Silbernitrat ausgefällt, gaben 0,8169 Chlorsilber, entsprechend 0,202090 Cl oder 20,72 pC.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_4H_{14}NO_4Cl$.

	Berechnet		Gefunden I.	II.	III.	IV.
C_4	48	27,35	27,45	27,51	—	—
H_{14}	14	7,98	8,25	8,16	—	—
N	14	7,98	—	—	7,53	—
Cl	35,5	20,23	—	—	—	20,72
O_4	64	36,46	—	—	—	—
	175,5	100,00.				

Die salzsaure Alpha-Amidoisobuttersäure bindet demnach zwei Molecule Krystallwasser :

$$C_4H_{14}NClO_4 = C_4H_9NO_2, HCl + 2 H_2O$$

oder 20,51 pC.

Als einmal eine Menge von 0,5762 Grm. sehr lange bei 150° getrocknet wurde, bis Gewichtsabnahme fast nicht mehr stattfand, ergab sich ein Gesammtverlust von 0,1141 oder 19,80 pC. Wasser.

Mit Platinchlorid vermischt bleibt die Lösung der Salzsäureverbindung vollkommen klar, selbst nach Zusatz von Alkohol. Erst beim Eindampfen scheiden sich krystallinische Massen aus, welche, in völliger Uebereinstimmung mit dem Alaninplatinchlorid, sogar von Aether-Weingeist aufgenommen werden.

Ein kleiner Theil der Chlorwasserstoff-Alphaamidoisobuttersäure wurde schliefslich mit einer wässerigen Lösung von Kaliumnitrit erwärmt. Unter Stickgasentwickelung trat Zersetzung ein. Als dieselbe beendet war, wurde nach Zusatz von etwas Schwefelsäure mit reinem Aether ausgeschüttelt und dadurch aus der wässerigen Flüssigkeit eine Säure ausgezogen, welche im Vacuum zu einer Krystallmasse von allen Eigenschaften der Acetonsäure eindunstete. Ihre mit Ammoniak neutralisirte concentrirte Lösung liefs bei Zusatz von Zinksulfat schwer lösliche mikroscopische sechsseitige Täfelchen nach Art des Zinkacetonats ausfallen. Dieselben Zinksalzkrystalle wurden auch durch Kochen der freien Säure

mit Zinkcarbonat erhalten und nach einmaligem Umkrystallisiren analysirt.

0,0956 Grm. verloren bei 100° 0,0112 H_2O oder 11,71 pC., und hinterliefsen nach dem Verbrennen 0,0252 Zinkoxyd, entsprechend 0,02022 Zink. Auf die entwässerte Substanz (0,0844 Grm.) berechnet ergiebt diefs 23,95 pC. Zink.

Für das Zinkacetonat berechnet sich ein Wassergehalt von 11,72 pC., für das wasserfreie Salz ein Zinkgehalt von 23,98 pC. Metall.

4) *Synthese des Acetonylharnstoffs aus seinen Spaltungsproducten durch Vermittelung der Acetonyluraminsäure.*

Etwa 10 Grm. Alphaamidoisobuttersäure wurden in das neutrale Sulfat umgewandelt, die wässerige Lösung mit cyansaurem Kalium in dem Verhältnisse

$$(C_4H_9NO_2)_2 . H_2SO_4 + 2\,KNCO$$

versetzt und das Gemenge zunächst für einige Stunden auf dem Wasserbade gelinde erwärmt und später zur Trockne eingedunstet. Beim Auskochen des Rückstandes mit starkem Alkohol blieb Kaliumsulfat ungelöst zurück, während organische Substanzen sich lösten und beim Verdampfen des alkoholischen Filtrats als syrupförmige Masse zurückblieben. Auf Zusatz von etwas verdünnter Salpetersäure schieden sich sofort grofse Mengen nicht sehr regelmäfsig ausgebildeter Krystalle aus, welche gesammelt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und aus siedendem Wasser umkrystallisirt wurden.

Sie ergaben bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,2093 Grm. Substanz 0,1316 H_2O und 0,3194 CO_2.

II. 0,0848 Grm. durch Glühen mit Natronkalk 0,1170 Platin aus dem gebildeten Platinsalmiak.

Daraus berechnet sich die Formel $C_5H_{10}N_2O_3$.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_5	60	41,09	41,62	—
H_{10}	10	6,84	6,99	—
N_2	28	19,17	—	19,51
O_3	48	32,90	—	—
	146	100,00.		

In heifsem Wasser und Alkohol ist der neue Körper ziemlich leicht löslich, hingegen nicht in Aether. Bei 160° schmilzt er und giebt dabei Wasser aus. Der Geschmack ist angenehm säuerlich. Es liegt hier die *Acetonyluraminsäure* oder *Alpha-Uramidoisobuttersäure* vor, welche nach dem Schema

$$\begin{matrix} CH_3 \; CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ C-NH_2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + HNCO = \begin{matrix} CH_3 \; CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ C - NH \\ | \quad\quad \rangle CO \\ CO.OH \; NH_2 \end{matrix}$$

entsteht. Sie liefert Salze mit einem Aequivalent Metall, von welchen das

Silbersalz rein dargestellt und analysirt wurde. Zu diesem Zwecke sättigte ich die Säure zunächst fast vollkommen mit Natron und fügte sodann Silbernitrat hinzu. Es setzten sich allmälig zu Büscheln vereinigte Nadeln ab, welche mit kaltem Wasser gewaschen, abgeprefst und an der Luft getrocknet wurden. Bei 100° verloren sie nicht an Gewicht.

0,1072 Grm. hinterliefsen beim vorsichtigen Verbrennen 0,0456 Silber oder 42,53 pC., während die Formel $C_5H_9N_2O_3Ag$ oder

$$\begin{matrix} CH_3 \; CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ C - NH \\ | \quad\quad \rangle CO \\ CO.OAg \; NH_2 \end{matrix}$$

42,68 pC. Metall verlangt.

Aus der *Acetonyluraminsäure* läfst sich durch Erhitzen leicht ein Molecul Wasser abspalten, wodurch dieselbe zu *Acetonylharnstoff* zurückgebildet wird. Ich erhitzte dazu 0,3676 Grm. der Säure in einem kleinen Destillirkölbchen mit angeblasenem Rohre im Oelbade längere Zeit auf 130 bis 140°. Unter allmäliger Abgabe von Wasser sinterte die Masse zusammen, und schmolz bald zu einer hellgelben, Blasen werfenden Flüssigkeit. Kohlensäure entwickelte sich dabei, wie ausdrücklich constatirt wurde, nicht. Als keine Blasen mehr

entstanden, wurde das Erhitzen noch einige Zeit lang fortgesetzt. Dabei erfüllte sich der Hals des Kölbchens mit prachtvollen Krystallnadeln. Aus dem Oelbade herausgenommen, gereinigt und gewogen, zeigt das Kölbchen einen Gewichtsverlust von 0,0430 Grm. oder 11,69 pC. der angewendeten Säure, welcher sehr nahe mit dem Austritte eines Moleculs Wasser (berechnet 12,33 pC.) übereinstimmt.

Die erhaltenen Krystalle waren *Acetonylharnstoff*, dessen Aussehen, Geschmack, Löslichkeitsverhältnifs und Schmelzpunkt (175°) sie vollkommen besafsen. Die Wasserabspaltung verläuft daher nach der Gleichung :

$$\begin{array}{l} CH_3\ CH_3 \\ \quad \diagdown\!\diagup \\ \quad C - NH \\ \quad | \qquad \rangle CO \\ \quad COOH\ NH_2 \end{array} = H_2O + \begin{array}{l} CH_3\ CH_3 \\ \quad \diagdown\!\diagup \\ \quad C - NH \\ \quad | \qquad \rangle CO \\ \quad CO - NH \end{array}$$

Rückblick.

Abgesehen von den metameren Verbindungen *Dimethylglycocoll* *) und Aethylglycocoll **) ist schon früher eine mit der beschriebenen Alpha-Amidoisobuttersäure wirklich isomere Amidobuttersäure ***) bekannt geworden. Schneider erhielt dieselbe aus dem ersten Bromsubstitutionsproducte der Gährungsbuttersäure durch Einwirkung von Ammoniak und beschreibt sie als in stern- oder garbenförmig gruppirten Blättchen und Nadeln anschiefsenden Körper, welcher in getrocknetem Zustande ein weifses atlasglänzendes und fettig anzufühlendes Pulver von süfsem Geschmack und neutraler Reaction ist. Wie die von mir dargestellte Verbindung nimmt

---

*) Diese Annalen **127**, 97.

) Daselbst **129, 33 und **133**, 66.

***) Pogg. Ann. **114**, 627 und diese Annalen Suppl. **2**, 70.

die Amidobuttersäure ein Molecul Chlorwasserstoff auf, scheint jedoch in Form dieses Salzes kein Krystallwasser zu binden. Einen wesentlichen Unterschied zeigen die Silberderivate in ihren Krystallisationsverhältnissen.

Die Structurformel der von mir erhaltenen Alpha-Amidoisobuttersäure ist durch die Abstammung vom Aceton und ihre Umwandlung in Acetonsäure vollkommen festgestellt. In Folge dessen können auch über die Zusammensetzungsverhältnisse des Additionsproductes der Elemente nascirender Blausäure und Cyansäure zu Aceton, des Acetonylharnstoffs, welcher bei seiner Zersetzung mit Salzsäure die Alpha-Amidoisobuttersäure liefert und aus ihr wiederhergestellt werden kann, keine Zweifel mehr aufkommen. Derselbe mufs als ein Homologes des Hydantoïns oder Glycolylharnstoffs, als ein Dimethylohydantoïn aufgefafst werden. Seine Spaltung verläuft vollkommen analog der von Menschutkin *) mit Oxybenzoylharnstoff allerdings unter Anwendung von Kalilauge ausgeführten. Auch die ebenfalls von Menschutkin studirte Zersetzung der Hydantoïnsäure durch rauchende Jodwasserstoffsäure ist eine analoge Reaction. Wie Menschutkin endlich durch Addition der Cyansäureelemente zu Amidobenzoësäure und Amidoanissäure die Oxybenzuraminsäure und Anisuraminsäure erhielt und erstere durch einfache Wasserabspaltung beim Erhitzen in den Hydantoïnkörper Oxybenzoylharnstoff überführte, so sind mir dieselben Umwandlungen auch mit der Alpha-Amidoisobuttersäure gelungen und habe ich dabei die beschriebene Acetonyluraminsäure und den Acetonylharnstoff darstellen können.

*) Diese Annalen 153, 83.

Die zuerst mitgetheilte directe Bildungsweise des *Acetonylharnstoffs* nach der Gleichung

$$C_3H_6O + H.CN + H.NCO = C_5H_8N_2O_2$$

dagegen ist meines Wissens bis jetzt ohne Analogie.

Dafs bei derselben das Aceton zunächst die Elemente der Blausäure aufnehme :

$$\begin{array}{c} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ CO \end{array} + KCN + HCl = KCl + \begin{array}{c} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ C{-}OH \\ | \\ CN \end{array},$$

und das dabei entstehende Acetoncyanhydrin mit nascirender Cyansäure sich zu dem Hydantoïnkörper umsetzt :

$$\begin{array}{c} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ C{-}OH \\ | \\ C{\equiv}N \end{array} + KNCO + HCl = KCl + \begin{array}{l} CH_3\ CH_3 \\ \ \diagdown\diagup \\ \ \ C - NH \\ \ \ | \qquad \rangle CO \\ \ \ C - NH \end{array}$$

ist in dieser Weise kaum anzunehmen. Eben so wenig läfst sich die umgekehrte Ordnung der Einwirkungen

$$\begin{array}{c} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ CO \end{array} + KNCO + HCl = KCl + \begin{array}{l} CH_3\ CH_3 \\ \ \diagdown\diagup \\ \ \ C{-}N{=}CO \\ \qquad \diagdown OH \end{array}$$

$$\begin{array}{c} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ C - NCO \\ | \\ OH \end{array} + KCN + HCl = KCl + \begin{array}{c} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ C{-}NCO \\ | \\ CN \end{array} + H_2O$$

$$\begin{array}{c} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ C - NCO \\ | \\ CN \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_3\ CH_3 \\ \ \diagdown\diagup \\ \ \ C - NH \\ \ \ | \qquad \rangle CO \\ \ \ CO - NH \end{array}$$

voraussetzen, vielmehr erscheint es mir wahrscheinlicher, dafs das Aceton gleichzeitig von beiden Agentien angegriffen wird. Die Stelle des Acetonsauerstoffs wird augenscheinlich sofort durch die Stickstoffvalenz des Cyansäurerestes und die Kohlenstoffvalenz des Blausäurecyans eingenommen, indem das Sauerstoffatom auf den Kohlenstoff des Blausäurecyans sich überträgt, das Stickstoffatom des letzteren mit einem nascirenden

Wasserstoffatom die Imidgruppe bildet, welche ihrerseits mit dem Carbonyl der Cyansäure in Verbindung tritt, indem die dadurch freiwerdende Stickstoffvalenz das zweite nascirende Wasserstoffatom bindet. Eine bildliche Vorstellung dieser Vorgänge giebt der folgende Ausdruck, in welchem die Elementarzeichen der Ingredienzien genau eben so wie im Producte zu einander gestellt sind, um die Umlagerungsverhältnisse deutlicher auszudrücken:

```
CH3 CH3  H             CH3 CH3  H
  \ /   /                \ /   /
   C   N                  C — N
    \\  \\                | O   \
     O   CO      =        | //   CO
  C ≡ N                   C — N /
      \                       |
       H                      H
```

Ohne Zweifel kann die beobachtete Reaction auch auf andere Ketone, möglicherweise selbst auf die Aldehyde angewendet werden und so zur Darstellung zahlreicher neuer Körper führen. Ich bin damit beschäftigt, in dieser Richtung zunächst den Acetaldehyd genauer zu prüfen und behalte mir bezügliche Mittheilungen vor.

Zur Constitution des Natriumäthylats;

von August Laubenheimer.

(Eingelaufen den 19. Juli 1872.)

Das Natriumäthylat wurde zuletzt von Wanklyn *) einer eingehenderen Untersuchung unterworfen. Wanklyn stellte fest, dafs bei Einwirkung von Natrium auf Alkohol zunächst eine moleculare Verbindung von Natriumäthylat mit Alkohol $C_2H_5NaO, 3 C_2H_6O$ gebildet wird, welche bei längerem Erhitzen auf 200° in Natriumäthylat einerseits und Alkohol andererseits zerfällt. Man fafst gewöhnlich die Constitution des Natriumäthylats in der Weise auf, dafs man es als die Natriumoxylverbindung des Aethyls $C_2H_5 . ONa$ betrachtet, während es Wanklyn als die Hydroxylverbindung eines organometallischen Radicals des Aethylennatriums ansieht und ihm die Constitutionsformel $C_2H_4Na . OH$ beilegt. Wanklyn stützt diese Ansicht hauptsächlich auf das Verhalten des auf 200° erhitzt gewesenen Products gegen zusammengesetzte Aether und giebt beispielsweise für die Einwirkung des Essigsäureäthyläthers die folgende Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}(NaC_2H_4)\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O = \underset{\text{essigsaures Aethylennatrium.}}{\left.\begin{matrix}(Na . C_2H_4)\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O} + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$$

Vergleicht man hiermit die zahlreichen Reactionen der wohl früher allgemein benutzten Verbindung $C_2H_5NaO, 3 C_2H_6O$, so namentlich die von Williamson in seiner epochemachenden Arbeit zur Darstellung der Aether angewandte, so wird man zur Vermuthung gedrängt, dafs beim Erhitzen die Verbindung $C_2H_5 . ONa$ in $C_2H_4Na . OH$ umgewandelt werde.

---

*) Diese Annalen 150, 200, 206.

Für eine Substanz von der empirischen Formel C_4H_9NaO deutet die Theorie die folgenden drei möglichen Constitutionsformeln an :

I.	II.	III.
CH_3	$CH_2.Na$	CH_3
CH_2	CH_2	$CH.Na$
ONa	OH	$OH.$

Welche von diesen drei Formeln diejenige der auf 200° erhitzt gewesenen Substanz ist, läfst sich offenbar mittelst Jodäthyl entscheiden. Neben Jodkalium müfste im ersten Falle gewöhnlicher *Aethyläther*, im zweiten Falle *normaler Butylalkohol*, im dritten Falle *secundärer Butylalkohol* entstehen :

CH_3	$CH_2(C_2H_5)$	CH_3
CH_2	CH_2	$CH.(C_2H_5)$
$O(C_2H_5)$	OH	OH
Diäthyläther	normaler Butylalkohol	secundärer Butylalkohol.

Die folgenden Versuche wurden mit Natriumäthylat angestellt, das so lange auf 200° erhitzt worden war, bis es fast genau den berechneten Natriumgehalt besafs.

Erhitzt man Jodäthyl mit Natriumäthylat am Rückflufskühler, so tritt nach einiger Zeit der unverkennbare Geruch nach Aethyläther auf; allein die Einwirkung ist eine sehr träge und läfst sich selbst nach vielstündigem Sieden noch unverändertes Jodäthyl nachweisen. Ich versuchte daher die Reaction dadurch zu beschleunigen, dafs ich auf 1 Mol. Jodäthyl etwas mehr als 1 Mol. Natriumäthylat in einer zugeschmolzenen Röhre 5 Stunden lang im Wasserbade auf 100° erhitzte. Beim Oeffnen des Rohrs zeigte sich ein starker Druck, in Folge dessen der gröfste Theil des Inhalts weit weggeschleudert wurde; der Rest lieferte beim Erhitzen im Wasserbade ein Destillat, das bei erneuter Destillation fast vollständig zwischen 35 und 36° überging, während eine

geringe Menge von Jodäthyl im Rückstande blieb. *Das Uebergegangene war gewöhnlicher Aethyläther.*

Es wurde noch der folgende Versuch angestellt. 14 Grm. Natriumäthylat wurden mit 30 Grm. Jodäthyl am Rückflufskühler gekocht. Während der Einwirkung entwickelte sich langsam ein Gas, das in einer Bunsen'schen Sammelröhre aufgefangen wurde. Dieses Gas besafs den Geruch des Aethylens und wurde bis auf wenige Cubikcentimeter Luft rasch durch Brom absorbirt. Nach 9 stündigem Kochen wurde der Versuch unterbrochen, der Kühler umgewendet, aus dem Wasserbade abdestillirt und das Destillat fractionirt. Fraction 35 bis 38° wog 4,4 Grm., Fraction 38 bis 50° wog 2,5 Grm., der Rückstand gab mit Alkohol und Silbernitrat versetzt eine starke Fällung von Jodsilber, enthielt also jedenfalls noch Jodäthyl. Beide Fractionen zusammen enthielten demnach etwa 5 Grm. Aether, also etwa 30 pC. der theoretischen Ausbeute; aufserdem war noch unverändertes Jodäthyl vorhanden, hatte sich etwas Aethylen gebildet und waren keine besonderen Vorsichtsmafsregeln getroffen worden, um eine Verdunstung des übergegangenen Aethers während der Destillation zu verhindern.

Man könnte geneigt sein, das Auftreten von Aethylen zu Gunsten der Constitutionsformel $C_2H_4Na.OH$ aufzufassen; es würde sich hiernach zuerst Aethylennatriumjodid $C_2H_4Na.J$ gebildet haben, das sich in Jodnatrium und Aethylen gespalten hätte. Der Vorgang wäre dann ganz analog der schon Eingangs mitgetheilten Art der Einwirkung des Essigsäureäthyläthers. Die beiden folgenden Umsetzungsgleichungen lassen diese Analogie deutlich erkennen :

$$\left.\begin{matrix}(NaC_2H_4)\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}Na.C_2H_4\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$$

$$\left.\begin{matrix}(NaC_2H_4)\\H\end{matrix}\right\}O + C_2H_5.J = (Na.C_2H_4)J + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Ich meinerseits glaube, dafs sich hierbei das Natriumäthylat gerade so wie Natronhydrat verhält, und es stünde die Zerlegung des Jodäthyls durch Natriumäthylat :

$$C_2H_5.ONa + C_2H_5J = NaJ + C_2H_4 + C_2H_5.OH$$

durchaus im Einklange mit ähnlichen Beobachtungen, z. B. mit der von Alex. Saytzeff *) beobachteten theilweisen Zerlegung des normalen Jodbutyls bei Einwirkung von alkoholischer Kalilösung in Butylen und Jodkalium.

Fafst man die Bildung des Aethyläthers bei Einwirkung von Jodäthyl auf das auf 200° erhitzt gewesene Natriumäthylat ins Auge, so geht daraus hervor, 1) dafs beim Erhitzen keine moleculare Umlagerung stattgefunden hat, und 2) dafs die Constitutionsformel des Natriumäthylats $C_2H_5.ONa$ ist und nicht die von Wanklyn gegebene $C_2H_4Na.OH$.

Verhalten des Milchzuckers zu Kaliumpermanganat;

von *Demselben.*

H. Kämmerer **) hat bei einer Untersuchung eines Silbersalzes, das sich aus einer für photographische Zwecke angewendeten Lösung, welche Silbernitrat und Milchzucker enthielt, und in die mit Citronensäure und Bernsteinsäure getränkte Papiere getaucht wurden, eine der Aepfelsäure isomere Säure, die *Isomalsäure*, gefunden. Kämmerer sprach unter Anderem auch die Vermuthung aus, dafs die Isomalsäure vielleicht

*) J. pr. Chem. [2] **3**, 76.

) J. pr. Chem. **88, 321; Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1863, 378; diese Annalen **139**, 257.

durch Oxydation des Milchzuckers etwa nach der Gleichung :

$$C_{12}H_{22}O_{11} + O_6 = 3\,C_4H_6O_5 + 2\,H_2O$$

entstanden sei.

In dieser Richtung habe ich einige Versuche angestellt und wählte als Oxydationsmittel das Kaliumpermanganat, weil man hiermit am Leichtesten eine bestimmte Menge von Sauerstoff zur Wirkung bringen kann. Das Verhalten des Milchzuckers zum Kaliumpermanganat ist meines Wissens bis jetzt nur von E. Monier *), sowie von G. Langbein **) untersucht worden. Monier stellte die Behauptung auf, dafs Milchzucker nicht durch Kaliumpermanganat oxydirt werde und gründete hierauf ein Titrirverfahren zur Ermittelung des Caseïngehaltes der Milch, da das Caseïn sehr leicht dadurch oxydirt wird. G. Langbein zeigte, dafs Milchzucker in *stark saurer* Lösung, wenn auch schwierig, dadurch vollständig in Kohlensäure und Wasser umgewandelt wird. Nach meinen Beobachtungen geht diese Oxydation in *alkalischer* Lösung mit bemerkenswerther Leichtigkeit energisch unter Ausscheidung von Manganhyperoxyd vor sich und auch in neutralen Lösungen vollzieht sich die Reaction namentlich beim Erwärmen sehr rasch.

Es schien mir nun zunächst von Interesse, zu untersuchen, ob hierbei eine vollständige Oxydation zu Kohlensäure und Wasser stattfinde, oder ob sich ein stabiles Zwischenproduct constatiren lasse.

Zur Entscheidung dieser Frage wurden abgewogene Mengen von reinem Milchzucker in Wasser gelöst, mit 3 Tropfen Natronlauge alkalisch gemacht, mit einer Lösung von Kaliumpermanganat *im Ueberschusse* versetzt und unter verschiedenen Bedingungen der Einwirkung überlassen. Da hierbei Mangan-

*) Compt. rend. **46**, 236; J. pr. Chem. **73**, 478.

) Russ. Zeitschr. Pharm. **7, 573; Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1868, 294.

hyperoxyd resp. Manganhyperoxydhydrat gebildet wurde, also eine Zersetzung des Kaliumpermanganats in folgender Weise:

$$2 MnKO_4 + H_2O = 2 MnO_2 + 2 KHO + 3 O$$

eintrat, so liefs sich aus der Menge des gefällten Manganhyperoxyds die Menge des zur Wirkung gekommenen Sauerstoffs berechnen und es entsprachen demnach 2 Atome Mangan 3 Atomen Sauerstoff. Das ausgeschiedene Manganhyperoxyd wurde auf einem mit Asbest verstopften Trichter gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, in Salzsäure gelöst, vom Asbest abfiltrirt, mit Natriumcarbonat gefällt und als Mn_3O_4 gewogen. Es folgen hier die dabei gewonnenen Resultate:

	Angewandte Menge von $C_{12}H_{22}O_{11}, H_2O$	Art der Einwirkung	Gefundene Menge Mn_3O_4	Anzahl der von 1 Molecul Milchzucker aufgenommenen Sauerstoffatome
1	0,1293	24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur	0,3536	19,3
2	0,1972	24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur	0,5977	21,4
3	0,2950	24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur	0,8933	21,3
4	0,2019	8 Tage bei gewöhnlicher Temperatur	0,6360	22,1
5	0,1408	14 Tage bei gewöhnlicher Temperatur	0,4517	22,6
6	0,1233	kurze Zeit gekocht	0,4087	23,4

1 Molecul Milchzucker bedarf zur vollständigen Oxydation 24 Atome Sauerstoff.

$$C_{12}H_{22}O_{11}, H_2O + 24 O = 12 CO_2 + 12 H_2O.$$

Diese Versuche beweisen, *dafs der Milchzucker durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Kochen sehr rasch und beinahe vollständig zu Kohlensäure und Wasser oxydirt wird.* Man kann demnach durch Anwendung von zur völligen Oxydation unzureichenden Mengen von Kaliumper-

manganat den Milchzucker bis zu einem beliebigen Grade oxydiren.

Ich versuchte nun, ob es auf diese Weise nicht möglich sei, Isomalsäure oder Aepfelsäure aus Milchzucker nach der Gleichung:

$$C_{12}H_{22}O_{11}, H_2O + 4MnKO_4 = 3C_4H_6O_5 + 4MnO_2 + 4KHO + H_2O$$

zu erhalten.

Zu diesem Zwecke wurden einerseits 75 Grm. Milchzucker in 1000 CC. Wasser gelöst und andererseits 125 Grm. Kaliumpermanganat in 3000 CC. Die Temperatur beider Lösungen betrug 11°; nach dem Vermischen stieg sie stetig; nach 15 Minuten hatte sie 32° erreicht und das Ganze war zu einer steifen Gallerte von ausgeschiedenem Manganhyperoxydhydrat erstarrt. Die vom Manganhyperoxyd abgeprefste Flüssigkeit zeigte sich frei von Mangan, reagirte alkalisch und entwickelte mit Salzsäure übersättigt unter Aufbrausen Kohlensäure. Da nach Kämmerer das isomalsaure Blei in Wasser unlöslich ist, so wurde zunächst mit Bleiacetat gefällt und der ausgewaschene, in Wasser suspendirte Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Dabei entwickelte sich Kohlensäure und es wurde eine stark saure Lösung erhalten, die durch Verdampfen eingeengt eine reichliche Krystallisation von Oxalsäure *) lieferte. Das hieraus dargestellte Kalksalz gab bei der Analyse 38,0 pC. CaO, während sich für oxalsaures Calcium $CaC_2O_4 + H_2O$ 38,3 pC. berechnen.

0,8302 Grm. Kalksalz (bei 100° getrocknet) hinterliefsen beim Glühen 0,3148 CaO.

Die letzte Mutterlauge von der Oxalsäure lieferte beim Verdunsten über Schwefelsäure einen zähen Syrup einer

---

*) Die bei der Oxydation des Milchzuckers durch $MnKO_4$ entstehende Oxalsäure ist wohl auch der Grund, warum bei den obigen Versuchen nicht eine vollständige Ueberführung in Kohlensäure und Wasser stattfand, da die Oxalsäure in alkalischer Lösung nicht oder doch nur spurenweise durch $MnKO_4$ oxydirt wird.

amorphen Säure, in der sich noch einige Nadeln von Oxalsäure ausschieden, nirgendswo aber konnte das Auftreten der charakteristischen Krystalle der Isomalsäure beobachtet werden. Die Bildung der Kohlensäure, Oxalsäure und dieser syrupartigen Säure beweist, dafs die Oxydation in ganz anderer Richtung, als in dem Sinne der obigen Gleichung vor sich gegangen war.

Die von dem Bleiniederschlag durch Bleiacetat abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf Zusatz von Bleiessig nochmals gefällt. Dieser Niederschlag wurde in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die erhaltene Lösung auf dem Wasserbade verdunstet. Es hinterblieb eine zähe amorphe Säure, von der ich eben so wenig, wie von der oben erwähnten (vielleicht damit identischen Säure) ein krystallisirtes Salz erhalten konnte. Da diese Säure nicht in eine zur Analyse taugliche Form gebracht werden konnte und ihr selbst alle Garantien der Reinheit abgehen, so wurde sie nicht analysirt.

Das Filtrat von dem Niederschlag durch Bleiessig lieferte nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff beim Verdunsten auf dem Wasserbade nur dunkelbraun gefärbte, schmierige, nicht krystallisirbare Producte.

Diese Säuren stehen vielleicht der Gallactinsäure und Pectolactinsäure nahe, die von Boedeker und Struckmann *) durch Oxydation des Milchzuckers mittelst alkalischer Kupferoxydlösung, also unter ähnlichen Bedingungen erhalten wurden. Bemerkenswerth ist, dafs Boedeker und Struckmann sich überzeugten, dafs bei der von ihnen angewandten Methode der Oxydation weder Kohlensäure, noch Oxalsäure auftrat. Als alleinige Producte erhielten sie neben Wasser die zwei oben genannten Säuren, welche um so mehr eine

*) Diese Annalen 100, 264.

erneute Untersuchung bedürfen, als die von Boedeker und Struckmann dafür gegebenen Formeln ($O = 8$):

Gallactinsäure, $2HO, C_{14}H_8O_7$,

Pectolactinsäure, $2HO, C_{12}H_6O_{10}$,

offenbar falsch sind, was bei der Schwierigkeit ihrer Reindarstellung leicht begreiflich ist. Bei der Einwirkung von alkalischer Kupferoxydlösung auf Milchzucker entsteht zunächst Pectolactinsäure und bei weiterer Oxydation Gallactinsäure. Versucht man die Formel der Gallactinsäure ($O = 8$): $2HO, C_{14}H_8O_7$ in die neuere Schreibweise zu übertragen, so erhält man $C_7H_5O_{4 1/2}$; da nun diese Formel verdoppelt werden mufs, so entsteht daraus $C_{14}H_{10}O_9$ und würde demnach bei einer Oxydation von Milchzucker $C_{12}H_{22}O_{11}, H_2O$ eine kohlenstoffreichere Substanz entstehen; eine Annahme, die wohl als höchst unwahrscheinlich betrachtet werden darf. Da nun die Gallactinsäure durch Oxydation aus der Pectolactinsäure entsteht, so müfste man der Pectolactinsäure die Formel $C_{16}H_{16}O_{12}$ beilegen, was wiederum aus dem eben angeführten Grunde sehr unwahrscheinlich ist.

Boedeker und Struckmann heben gewifs mit Recht hervor, dafs der Verlauf der Reaction des Milchzuckers in *alkalischer* Lösung insofern von physiologischem Interesse sei, als gerade der Milchzucker im Blute unter denselben Bedingungen ebenfalls in alkalischer Lösung oxydirt wird. Boedeker und Struckmann erhitzten die mit Aetznatronlauge übersättigte Lösung von Milchzucker und Kupfersulfat zum Sieden, während bei der oben angeführten Oxydation mit Kaliumpermanganat die Flüssigkeit nur schwach alkalisch wurde und eine Temperatur von 32° nicht überschritt. Es scheint mir demnach, als ob die Bedingungen, unter denen ich arbeitete, den Verhältnissen, die beim Blute mafsgebend sind, näher liegen.

Ueber das Vorkommen des Benzylalkohols im flüssigen Storax;

von *Demselben.*

Der flüssige Storax ist öfters Gegenstand der Untersuchung gewesen. Aus den Untersuchungen von Bonastre *), E. Simon **), E. Kopp ***), Toel †), A. Strecker ††), J. Wolff †††), Scharling *) geht hervor, dafs im Storax neben harzartigen Substanzen hauptsächlich Styrol **) C_8H_8, Zimmtsäure $C_9H_8O_2$ und Styracin (Zimmtsäure-Zimmtäther) $C_9H_7(C_9H_9)O_2$ enthalten ist. Zur Verarbeitung des Storax verfährt man gewöhnlich in der Weise, dafs man das Styrol mit Wasserdämpfen verflüchtigt, die Zimmtsäure mit Natriumcarbonat auszieht und das zurückbleibende Styracin durch Verseifung mit Aetznatron in Zimmtsäure und Zimmtalkohol (Styron) zerlegt. Wird das rohe Styracin vorher durch Umkrystallisiren u. s. w. vollständig gereinigt, so werden natürlich bei der Verseifung auch keine anderen Producte als Zimmtsäure und reines Styron erhalten. Wolff giebt für Styron, das aus einem durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether vollkommen gereinigtem Styracin dargestellt war, den Siedepunkt 250°. Wurde das Styracin vor der Zersetzung nur unvoll-

*) Berzelius' Jahresber. 9, 261.

**) Diese Annalen 31, 265.

***) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1849, 450.

†) Diese Annalen 70, 1.

††) Daselbst 74, 112.

†††) Daselbst 75, 297.

*) Daselbst 97, 90.

**) Nach A. Kovalevsky enthält der flüssige Storax einen Theil des Styrols in der Form von Metastyrol.

kommen oder gar nicht gereinigt, so wird bei der Verseifung auch ein unreines Styron erhalten. Die Angaben Simon's beziehen sich, wie diefs schon Toel vermuthet, offenbar auf ein Styron, das aus einem unreinen Styracin *) dargestellt war. Simon nennt das hierbei erhaltene Product Styracon und giebt dafür den Siedepunkt 220°, während Toel, der mit reinem Styracin arbeitete, das Styracon Simon's nicht erhalten konnte und einen davon wesentlich verschiedenen Körper dargestellt zu haben glaubt, den er Styron (Siedepunkt 250°) nennt. Ueber die Bedingungen, unter denen das einemal „Styracon", das anderemal „Styron" erhalten wird, sagt Scharling Folgendes : „Durch Destillation des *reinen* Styracins mit Kalilauge wird das sogenannte Styron gewonnen, das als eine Art Alkohol betrachtet werden kann. Wird dagegen nach Abdestilliren des Styrols der flüssige Storax mit caustischem Kali destillirt, so wird das sogenannte Styracon erhalten, dessen Zusammensetzung noch unbekannt ist." Scharling unterscheidet also hier Styron und Styracon als zwei verschiedene Körper, währenddem er später die Vermuthung ausspricht, dafs „das Styracon wahrscheinlich entweder mit Styron isomer oder ein unreines Styron sei."

Aus den angeführten Untersuchungen geht wohl zur Genüge hervor, dafs das Styracon Nichts als unreines Styron ist und dafs das Rohproduct ein Gemenge verschiedener Substanzen darstellt. Die Angaben mehrerer Forscher beziehen sich demnach auf ein unreines Styron und es gehen namentlich die Angaben bezüglich des Siedepunkts weit auseinander. Das Styron siedet nach Simon bei 220°, nach Scharling bei 230°, nach E. Kopp bei 254°, nach Wolff bei 250°.

---

*) Simon fand bei der Analyse des von ihm benutzten Styracins 84,47 pC. C und 6,32 pC. H; es berechnen sich 81,82 pC. C und 6,06 pC. H.

In der Sammlung des hiesigen Universitätslaboratoriums befand sich ein Präparat, das durch Verseifung von unreinem Styracin dargestellt worden war. Prof. Will veranlafste mich, dieses Product zu untersuchen. Ich unterwarf es der fractionirten Destillation und bemerke, dafs alle Destillationen in einer Wasserstoffatmosphäre ausgeführt wurden, wobei jedoch nicht verhindert werden konnte, dafs der Destillationsrückstand, namentlich der der höher siedenden Theile, sich etwas bräunte.

Die Flüssigkeit fing schon etwas über 100° an zu sieden, das Thermometer stieg stetig und es wurden geringe Mengen einer unter 174° siedenden Fraction erhalten. Die Analyse einer zwischen 174 und 180° aufgefangenen Portion ergab 85,0 pC. Kohlenstoff und 7,6 pC. Wasserstoff. Daraus läfst sich keine Formel, welche auf Wahrscheinlichkeit Anspruch machen kann, berechnen und es darf wohl diese Fraction als ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen mit sauerstoffhaltigen Körpern betrachtet werden.

Da ich bemerkte, dafs die Destillate sich um einen etwas über 200° liegenden Siedepunkt anhäuften, so wurden zunächst mehrere Analysen von Flüssigkeiten, deren Siedepunkte zwischen 190 und 200° lagen, ausgeführt. Diese Analysen stimmten annähernd mit der Formel C_7H_8O überein. Diese Formel kommt dem Phenolmethyläther (Anisol), den drei Kresolen und dem Benzylalkohol zu.

Phenolmethyläther (Anisol)	$C_6H_5.O.CH_3$	siedet bei	152°
Orthokresol	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}\right.$	„ „	188 bis 190°
Metakresol		„ „	195 bis 200°
Parakresol		„ „	198°
Benzylalkohol	$C_6H_5.CH_2.OH$	„ „	207°.

Von dem Phenolmethyläther unterschied sich die vorliegende Substanz durch den um circa 50° höher liegenden Siede-

punkt von den Kresolen durch den Geruch. Die Kresole *) haben einen phenolartigen Geruch, während das untersuchte Product in dieser Beziehung vollkommen mit dem Benzylalkohol übereinstimmte. Die beim Siedepunkt des Benzylalkohols zwischen 205 und 207° übergegangene Hauptmasse der nieder siedenden Fractionen ergab bei der Analyse 77,5 pC. C und 7,5 pC. H. Die Analyse stimmt demnach mit der Zusammensetzung des Benzylalkohols überein :

	Berechnet	Gefunden
C_7	77,7	77,5
H_8	7,4	7,5
O	14,9	—
	100,0.	

Ein vergleichendes Studium machte es sehr wahrscheinlich, dafs der vorliegende Körper Benzylalkohol war. Mit Salpetersäure erwärmt lieferte er den charakteristischen Geruch nach Bittermandelöl; mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt wurde eine Säure erhalten, die mit Wasserdämpfen sich verflüchtigte und nach mehrmaliger Sublimation den Schmelzpunkt 119° zeigte. Benzoësäure schmilzt bei 120°.

Die kleine Menge der beim Siedepunkt des Xylylalkohols $C_8H_{10}O = C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_2.OH\end{cases}$ bei 217° übergegangenen Fraction besafs dessen Zusammensetzung :

	Berechnet	Gefunden
C_8	78,6	78,4
H_{10}	8,3	8,5
O	13,1	—
	100,0.	

Die erhaltene Menge reichte zu weiteren Versuchen nicht aus. Mit dem Xylylalkohol ist der bei 225° siedende Styrolylalkohol $C_6H_5.CH_2.CH_2.OH$, sowie der bei 120° schmelzende secundäre Phenyläthylalkohol $C_6H_5.CH(OH).CH_3$ isomer.

---

*) Vgl. Engelhardt und Latschinoff, Zeitschrift für Chemie 1869, 615; Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1869, 447.

Im Nachfolgenden führe ich noch die Resultate der Analysen von höher siedenden Fractionen an :

Siedepunkt 230°	78,1 pC. C	8,8 pC. H
Siedepunkt 231°	78,4 pC. C	8,8 pC. H
Siedepunkt 233 bis 234°	78,6 pC. C	8,8 pC. H
Siedepunkt 243 bis 244°	79,5 pC. C	8,3 pC. H.

Der meines Wissens bis jetzt nicht dargestellte Alkohol $C_9H_{12}O$, der bei 243° siedende Cuminalkohol $C_{10}H_{14}O$, sowie der bei 250° siedende Zimmtalkohol (Styron) haben die nachstehende Zusammensetzung :

Alkohol	$C_9H_{12}O$	79,4 pC. C	8,8 pC. H
Cuminalkohol	$C_{10}H_{14}O$	80,0 pC. C	9,4 pC. H
Zimmtalkohol	$C_9H_{10}O$	80,6 pC. C	7,4 pC. H.

Es gestatten demnach die Analysen keinen Schlufs auf das Vorkommen des Alkohols $C_9H_{12}O$ oder des Cuminalkohols.

Aufser der Hauptmenge des bei 250° siedenden Styrons wurden noch Producte bis zum Siedepunkt 260° erhalten; dabei trat jedoch eine augenscheinliche Zersetzung ein.

Die geringe Menge der nieder siedenden Fractionen machte leider eine vollständige Trennung und Reindarstellung der einzelnen Substanzen unmöglich, doch glaube ich das Vorkommen des Benzylalkohols im rohen Styron zum Mindesten sehr wahrscheinlich gemacht zu haben. Sollte sich diese Thatsache als sicher bestätigen, so würde das Vorkommen des Benzylalkohols in Form des Zimmtsäureäthers im Storax ein neues Band zwischen diesem und dem sonst so nahe verwandten Perubalsam knüpfen, der nach Kraut *) hauptsächlich aus Zimmtsäure-Benzyläther besteht, aber auch nach Marc Delafontaine **) Zimmtsäure-Zimmtäther (Styracin) enthält.

---

*) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1858, 445; vgl. auch Kachler, N. Repert. Pharm. 21, 40.

**) Zeitschrift für Chemie 1869, 156; Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1868, 567.

Ueber die Aethyläther der Fumarsäure;

von *Demselben.*

Gelegentlich eines zu einem anderen Zwecke angestellten Versuches machte ich die Beobachtung, dafs die Fumarsäure sich beim Erhitzen mit absolutem Alkohol auf 120° sehr leicht ätherificirt. Wendet man auf 1 Grm. Fumarsäure 2 CC. Alkohol an und erhitzt auf 120° so lange, bis alle Fumarsäure verschwunden ist, so fällt Wasser aus der erkalteten alkoholischen Flüssigkeit fast farblosen Fumarsäureäthyläther, aus dem sich beim Stehen eine blätterige Masse ausscheidet. Wenn sich die Ausscheidung nicht mehr vermehrt, werden die Krystalle mittelst der Wasserluftpumpe von dem flüssigen Aether getrennt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kleinen Mengen Alkohol und Abpressen gereinigt. Die Elementaranalyse zeigte, dafs diese Substanz der saure Aether der Fumarsäure, die *Aethylfumarsäure* $C_4H_2O_2\begin{cases}OC_2H_5\\OH\end{cases}$ ist.

0,2595 Grm. gaben 0,4753 CO_2 und 0,1326 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C_6	50,0	49,9
H_8	5,5	5,6
O_4	44,5	—

Da dieser Weg der Reindarstellung wegen der grofsen Löslichkeit der Aethylfumarsäure in Alkohol mit grofsen Verlusten verknüpft ist, so schlug ich einen anderen ein.

Die alkoholische Flüssigkeit, welche Fumarsäureäthyläther, Aethylfumarsäure und Fumarsäure enthielt, wurde zunächst mit Wasser und dann mit Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaction versetzt. Zu dem von dem ausgeschiedenen Aether getrennten wässerigen Theil wurde so lange Silbernitrat zugesetzt, als noch eine Fällung entstand, zum Sieden erhitzt und filtrirt. Das in Wasser unlösliche fumarsaure Silber blieb auf dem Filter, während sich aus dem Filtrat beim Erkalten

äthylfumarsaures Silber in kleinen farblosen Nadeln ausschied. Aus diesem Silbersalz kann dann durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff oder Salzsäure die Aethylfumarsäure dargestellt werden.

Da hierbei immer nur geringe Mengen von Aethylfumarsäure erhalten werden, so versuchte ich gröfsere Quantitäten derselben durch Einwirkung von Aetzkali auf Fumarsäureäthyläther darzustellen :

$$C_4H_2O_2{}^{O\,.\,C_2H_5}_{O\,.\,C_2H_5} + KHO = C_4H_2O_2{}^{O\,.\,C_2H_5}_{OK} + C_2H_6O.$$

Der Fumarsäureäthyläther wurde nach Hagen*) durch Einleiten von Salzsäure in eine siedende Lösung von Aepfelsäure in absolutem Alkohol dargestellt. Als nach dem Abdestilliren des Alkohols der rohe Fumarsäureäther überging, hatte ich zufällig das zuletzt Uebergehende für sich aufgefangen; dieser zuletzt übergegangene Theil war anderen Tags zu einer blätterigen Krystallmasse von Aethylfumarsäure erstarrt, welche mit dem Aether durchtränkt war. Zum sicheren Nachweis wurde dieser Theil mit Natriumcarbonat behandelt, in das Silbersalz verwandelt und dieses analysirt.

0,4279 Grm. Silbersalz gaben beim Glühen 0,1840 Ag.

Es enthielt also 43,00 pC. Ag, während sich 43,02 pC. berechnen.

Um nun die im rohen Fumarsäureäther enthaltene Aethylfumarsäure zu gewinnen, wurde die stark sauer reagirende Flüssigkeit mit Natriumcarbonat gesättigt. Die so erhaltene wässerige Lösung zeigte gegen Chlorbaryumlösung folgendes Verhalten. Es entstand zunächst eine flockige Fällung, wurde nun erwärmt, so schien sich die erste Fällung aufzulösen, dann erfüllte sich plötzlich die Flüssigkeit mit lebhaft glänzenden Krystallblättchen, die abfiltrirt und zwischen Fliefspapier geprefst eine atlasglänzende Masse bildeten, die dem Titanfluorkalium täuschend glich.

---

*) Diese Annalen **88**, 274.

Ich war Anfangs der Meinung, äthylfumarsaures Baryum vor mir zu haben; allein zwei Baryumbestimmungen des zweimal aus heifsem Wasser umkrystallisirten Salzes ergaben übereinstimmend einen Gehalt von 50,7 pC. Ba.

0,51659 Grm. Barytsalz, zwei Tage über H_2SO_4 getrocknet, gaben 0,4454 $BaSO_4$, entsprechend 50,7 pC. Ba.

0,4422 Grm. Barytsalz gaben 0,3793 $BaSO_4$, entsprechend 50,7 pC. Ba.

Nachdem dieses Barytsalz nochmals aus heifsem Wasser umkrystallisirt war, enthielt es nach dem Trocknen bei 150° 54,5 pC. Ba.

0,3564 Grm. gaben 0,3308 $BaSO_4$.

Es war also der Analyse nach entweder fumarsaures oder maleïnsaures Baryum, $C_4H_2BaO_4$, welche verlangen:

	Berechnet	Gefunden
C_4	19,1	—
H_2	0,8	—
Ba	54,6	54,5
O_4	25,5	—
	100,0.	

Eine Vergleichung mit den betreffenden Salzen stellte fest, dafs die vorliegende Substanz maleïnsaures Baryum war; aufserdem wurden durch Zersetzen mit Salzsäure und Ausziehen mit Aether Krystalle von Maleïnsäure erhalten.

Demnach war wohl die Aepfelsäure nicht vollständig ätherificirt worden und hatte sich ein Theil beim Erhitzen in der bekannten Weise in Wasser und Maleïnsäure zersetzt, welch' letztere mit überdestillirt war; ein anderer Theil hatte Fumarsäure gebildet, die beim Erhitzen in Wasser und Maleïnsäureanhydrid zersetzt wurde, das mit überging und bei der Behandlung mit Natriumcarbonat maleïnsaures Natrium lieferte.

Da ich also wegen der grofsen Menge von Maleïnsäure nicht hoffen durfte, mittelst des Barytsalzes aus dem rohen Fumarsäureäther eine reine Aethylfumarsäure zu erhalten, so

versuchte ich, wie schon oben angedeutet, durch partielle Verseifung des Fumarsäureäthers mit Kali äthylfumarsaures Kalium zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde Kalihydrat in möglichst wenig Wasser gelöst und in der der Gleichung

$$C_4H_2O_2\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases} + KHO = C_4H_2O_2\begin{cases}OC_2H_5\\OK\end{cases} + C_2H_6O$$

entsprechenden Menge zu in Alkohol gelöstem Fumarsäureäther gesetzt. Nach wenigen Minuten war das Ganze zu einer blätterigen Krystallmasse erstarrt. Die hiervon abfiltrirte alkoholische Mutterlauge schied beim Versetzen mit Wasser eine reichliche Menge von unverändertem Aether ab. Es brachte mich diese Thatsache zur Vermuthung, dafs die ausgeschiedenen Krystalle neutrales fumarsaures Kalium seien, dafs also nur die Hälfte des Aethers *vollkommen* zersetzt worden war, während die andere unangegriffen blieb. Aus diesem Grunde wurde dieses Kaliumsalz nicht umkrystallisirt, sondern direct der Analyse unterworfen, um zu sehen, ob sich vielleicht nicht ein Gemenge von äthylfumarsaurem und fumarsaurem Kalium gebildet habe.

0,4088 Grm. Kaliumsalz gaben 0,3066 K_2SO_4.

Es enthielt also 40,6 pC. Kalium, während neutrales fumarsaures Kalium 41,3 pC. Ka und äthylfumarsaures Kalium 20,8 pC. verlangt. Wurde dieses Salz in Wasser gelöst, mit Silbernitrat ausgefällt und zum Sieden erhitzt, so schied sich aus dem Filtrat beim Erkalten Nichts aus. Es hatte sich also kein äthylfumarsaures Kalium gebildet und es war nur die Hälfte des Aethers zu Alkohol und neutralem fumarsaurem Kalium zersetzt worden.

Die Aethylfumarsäure bildet sich demnach neben Fumarsäureäther bei etwa 5 stündigem Erhitzen von Fumarsäure mit absolutem Alkohol auf 120°, sowie bei der Behandlung einer siedenden alkoholischen Lösung von Aepfelsäure mit Salzsäure; nicht aber bei partieller Verseifung des Fumarsäureäthyläthers.

Sie bildet fettig anzufühlende Krystallblättchen, welche schon in gelinder Wärme schmelzen, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind.

Von ihren Salzen wurde nur das Silbersalz ausführlicher untersucht. Das äthylfumarsaure Silber wird durch Versetzen eines löslichen äthylfumarsauren Salzes mit Silbernitrat erhalten. In der Kälte scheidet es sich als ein krystallinischer Niederschlag ab, der in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist. Zur Löslichkeitsbestimmung wurden 50 CC. gesättigter Lösung mit Salzsäure gefällt und folgende Resultate erhalten :

50 CC. bei 8,9° gesättigt gaben 0,0655 Grm. AgCl.

50 CC. bei 12,1° gesättigt gaben 0,0863 Grm. AgCl.

1 Th. Salz erfordert demnach bei 8,9° 436 Th., bei 12,1° 331 Th. Wasser. In heifsem Wasser ist es viel leichter löslich und es scheidet sich aus der heifs gesättigten Lösung in kleinen farblosen, baumartig gruppirten Nädelchen aus, die getrocknet ein leichtes wolliges Haufwerk kleiner Prismen bilden. Im Verlauf der Untersuchung hatte ich mehrfach Gelegenheit, dieses Silbersalz zu analysiren.

I. 0,2833 Grm. (durch Erhitzen von Fumarsäure mit Alkohol dargestellt) gaben 0,1226 Silber.

II. 0,4279 Grm. durch Einwirkung von HCl auf Aepfelsäure und Alkohol dargestellt) gaben 0,1840 Ag.

III. Dasselbe Salz wie II. 0,3895 Grm. gaben 0,1679 Ag.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C_6	28,7	—	—	—
H_7	2,7	—	—	—
Ag	43,0	43,2	43,0	43,1
O_4	25,6	—	—	—
	100,0.			

Beim langsamen Erhitzen zersetzt es sich ruhig, beim raschen Erhitzen energisch unter Ausstofsung von scharf riechenden Dämpfen.

Fumarsäureäthyläther, $C_4H_2(C_2H_5)_2O_4$, wurde von Hagen *) durch Einwirkung von Salzsäure auf eine alkoholische Lösung von Aepfelsäure und Destilliren dargestellt. Perkin und Duppa **) erhielten ihn bei der Zersetzung des Fumarylchlorids mit Alkohol und L. Henry ***) bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aepfelsäureäther. Henry giebt als Siedepunkt 225°, während der von mir nach Hagen's Methode dargestellte, mit Natriumcarbonat gewaschene und mit Chlorcalcium getrocknete Fumarsäureäther bei einem Barometerstand von 745,7 MM. fast vollständig bei 218° (corrigirt) überging. Die Reinheit des Aethers beweist die folgende Analyse :

0,1545 Grm. gaben 0,3160 CO_2 und 0,1020 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C_8	55,8	56,0
H_{12}	7,0	7,2
O_4	37,2	—
	100,0.	

Schliefslich sage ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Will, für die freundliche, bei dieser Arbeit mir gewährte Unterstützung herzlichen Dank.

Giefsen, im Mai 1872.

---

*) Diese Annalen **88**, 274.

) Daselbst **112, 24.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1870, 707.

Ueber die Reductionsproducte des Kieselsäureäthers und deren Derivate;

von *A. Ladenburg.*

(Eingelaufen den 9. August 1872.)

In einer vor mehreren Jahren mit Friedel gemeinschaftlich ausgeführten Arbeit *), welche die Untersuchung der aus Chlorkieselsäureäther $SiCl(OC_2H_5)_3$ unter der Einwirkung von Zinkäthyl und Natrium entstehenden Producte bezweckte, constatirten wir neben dem *Orthosilicopropionäther* $SiC_2H_5(OC_2H_5)_3$ das Auftreten einer etwas niedriger siedenden Flüssigkeit von bedeutend höherem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt. Die Menge dieses Körpers war sehr gering, erhöhte sich aber bei Anwendung von überschüssigem Zinkäthyl, und in diesem Fall konnten wir einige Tropfen Substanz gewinnen, deren Analyse annähernd der Formel $Si(C_2H_5)_2(OC_2H_5)_2$ entsprach. Die Bildung derselben konnte in doppelter Weise erklärt werden, entweder sie mufste einer Beimengung von Dichlorkieseläther $SiCl_2(OC_2H_5)_2$ in dem Monochlorhydrin zugeschrieben werden, oder sie war der Einwirkung von Zinkäthyl auf Silicopropionäther zu danken. Gegen die erste Auffassung spricht das Verhalten des Dichlorkieseläthers gegen Zinkäthyl. Bei dieser Reaction wird nämlich die Siliciumverbindung in Kieselsäure und Chloräthyl gespalten nach der Gleichung :

$$SiCl_2(OC_2H_5)_2 = SiO_2 + 2\,C_2H_5Cl.$$

Zu Gunsten der anderen Ansicht mufs die Zersetzung des Trichlorkieseläthers durch Zinkäthyl angeführt werden, bei welcher Siliciumäthyl entsteht, offenbar nach folgendem Schema :

$$2\,SiCl_3(OC_2H_5) + 5\,Zn(C_2H_5)_2 = 3\,ZnCl_2 + 2\,Si(C_2H_5)_4 + 2\,Zn(C_2H_5)_2O.$$

---

*) Friedel und Ladenburg, diese Annalen **149**, 259.

Eine derartige Wirkung des Zinkäthyls ist übrigens nicht vollständig neu; nach den Versuchen von Frankland und Duppa *) wird durch diesen Körper Borsäureäther in Boräthyl verwandelt und ich durfte daher hoffen, in ähnlicher Weise Reductionsproducte des Kieselsäureäthers zu erhalten.

Diese Reaction hatte für mich ein doppeltes Interesse; sie war erstens eine directe Bestätigung der oben gegebenen Erklärungsweise, und zweitens durfte die Bildung der bisher noch unbekannten Glieder zwischen Kieselsäureäther $Si(C_2H_5)_4O_4$ und Siliciumäthyl $Si(C_2H_5)_4$ erwartet werden. Jetzt kann ich sagen, dafs nicht nur diese Voraussetzungen erfüllt wurden, dafs ich sogar zu Substanzen gelangte, deren Auftreten nicht vorhergesehen werden konnte.

Hier, wo ich eine eingehende Beschreibung meiner Versuche beabsichtige, nachdem ich die wichtigsten Resultate durch vorläufige Mittheilungen bereits bekannt gemacht habe, glaube ich zunächst einige allgemeine Bemerkungen über die Reaction selbst voranschicken zu müssen.

Kieselsäureäther und Zinkäthyl wirken beim Erwärmen wohl auf einander ein, doch hört die Reaction bald auf und läfst sich dann selbst durch stärkeres Erhitzen nicht weiter führen. Ich habe deshalb auch hier Natrium zugesetzt, wodurch schon bei verhältnifsmäfsig niederer Temperatur eine lebhafte Einwirkung erzielt wird. Die Ausführung des Versuchs geschieht zweckmäfsig in Kolben mit rundem Boden und ziemlich langem Halse, welche durch *V*-Röhren mit aufsteigenden Kühlern verbunden sind. In die Gefäfse bringt man den Kieselsäureäther und das Zinkäthyl, verbindet sie mit den Kühlvorrichtungen und trägt dann das Natrium, das in kleine Scheiben zerschnitten sich in trockenem Aether befindet, portionenweise durch das *V*-Rohr ein. Bei der Zer-

*) Frankland und Duppa, diese Annalen **115**, 319.

setzung des Kieselsäureäthers und seiner ersten Reductionsproducte können gröfsere Mengen Natrium gleichzeitig ohne Uebelstand zugesetzt werden; nur bei der Darstellung von $Si(C_2H_5)_3H$ mufs wegen der viel stärkeren Gasentwickelung vorsichtig verfahren werden. Das Erwärmen geschieht durch eine kleine Flamme im Asbestbade; diefs ist nothwendig, weil sich während der Reaction grofse Zinkmengen abscheiden und am Boden festsetzen, so dafs das Gefäfs bei directer Erwärmung sehr häufig springt.

Die Einwirkungsproducte sind :

1) $Si(C_2H_5)_4O_3$ Orthosilicopropionäther.
2) $Si(C_2H_5)_4O_2$ Siliciumdiäthyläther.
3) $Si(C_2H_5)_4O$ Silicoheptyläthyläther.
4) $Si(C_2H_5)_4$ Siliciumäthyl.
5) $Si(C_2H_5)_3H$ Silicoheptylhydrür.

Diese Substanzen, mit Ausnahme der letzten, leiten sich durch Sauerstoffentziehung vom Kieselsäureäther ab. Ihre Bildung beruht entweder auf einem wahren Reductionsprocefs, oder es findet ein Austausch der OC_2H_5-Gruppen des Kieselsäureäthers mit den C_2H_5-Gruppen des Zinkäthyls und des sich während der Reaction bildenden Natriumäthyls statt. Eine ähnliche Frage hat Frankland *) bei der Untersuchung des Boräthyls entschieden, indem er auf Borsäureäther Zinkmethyl einwirken liefs. Das hier auftretende Bormethyl bewies, dafs die Borradicale ihre Entstehung einem Substitutionsprocefs verdanken. In derselben Weise wird auch hier die Entscheidung getroffen werden können. Die dazu nöthigen Versuche sind noch nicht ausgeführt und ich behalte mir vor, in einer späteren Abhandlung darauf zurückzukommen.

Während der Einwirkung findet eine lebhafte Gasentwickelung statt und diese dauert selbst nach dem Eintragen alles

*) Frankland, diese Annalen **124**, 129.

Natriums fort. Es wird deshalb auch dann noch weiter erwärmt und die Reaction erst als beendet betrachtet, wenn selbst bei gelindem Sieden der Flüssigkeit keine Gase mehr auftreten, was häufig mehrere Stunden dauert. Man destillirt alsdann die Flüssigkeit ab und zwar indem man den Kolben seitlich mit einer Gasflamme erhitzt, da die Zinkkruste eine Erhitzung in der gewöhnlichen Weise unmöglich macht. Das Product enthält fast immer Zinkäthyl, welches selbst bei Anwendung eines Natriumüberschusses (mehr als Na_2 auf $Zn[C_2H_5]_2$) nicht vollständig verbraucht wird; aufserdem Kieselsäureäther, dessen Reductionsproducte, und kleine Mengen höher siedender Flüssigkeiten, die sich bei weiteren Destillationen theilweise zersetzen. Die Trennung vom Zinkäthyl ist nicht schwierig; entweder man behandelt das Product wieder mit Natrium, wenn eine weitere Reduction wünschenswerth ist, oder man destillirt mehrmals, wobei sich die gröfste Zinkäthylmenge als unter 130° siedend abscheiden läfst und die geringen höher siedenden Antheile durch den Zutritt der Luft nach und nach zerstört werden. Schwierig ist dagegen die Trennung des Kieselsäureäthers und seiner drei ersten Reductionsproducte von einander. Die Siedepunkte dieser Körper liegen sehr nahe zusammen; nämlich

	Siedepunkt
$Si(C_2H_5)_4O_4$	166,5°.
$Si(C_2H_5)_4O_3$	159°.
$Si(C_2H_5)_4O_2$	155,5°.
$Si(C_2H_5)_4O$	153°.

Die fractionirte Destillation hätte nicht zum Ziele führen können, wenn in den Producten diese Verbindungen in nahezu gleicher Menge vorhanden wären. Diefs ist nun glücklicher Weise nicht der Fall, die Reduction geht schrittweise vor sich, so dafs meist *eine* Verbindung überwiegt, welche man auch, freilich nur beim Arbeiten mit grofsen Mengen durch oft wiederholte Fractionirung, rein daraus abscheiden kann.

(**Ich habe im Ganzen drei Pfund Kieselsäureäther und mindestens eben so viel Zinkäthyl verbraucht.) Wenn es sich um die Darstellung eines bestimmten Körpers dieser Reihe handelt, so müssen die reducirten Flüssigkeiten auf ihren Siedepunkt untersucht und nach der Höhe desselben die weiteren Zinkäthylmengen abgeschätzt werden. Diefs erfordert einige Uebung und ist ziemlich langwierig. Zum besseren Verständnifs gebe ich die Details einer gröfseren Operation zur Gewinnung von Silicoheptyläthyläther $SiC_6H_{15}OC_2H_5$.**

420 Grm. Kieselsäureäther wurden in zwei Portionen mit je 105 Grm. Zinkäthyl und 46 Grm. Natrium behandelt, die Producte abermals in zwei Theilen mit je 75 Grm. Zinkäthyl und 30 Grm. Natrium. Das ganze Destillat wurde dann mit 30 Grm. Zinkäthyl und 65 Grm. Natrium zusammengebracht. Bei der Destillation gingen 20 Grm. unter 148°, 40 Grm. zwischen 148 und 153°, der Rest von 185 Grm. über 153° über. Die erste und letzte Portion wurden abermals der Einwirkung von 30 Grm. Zinkäthyl und 25 Grm. Natrium ausgesetzt. Nach mehrfacher Rectification und Vereinigung mit dem zwischen 148 und 153° siedenden Theil wurden erhalten : 13 Grm. unter 150°, 120 Grm. von 150 bis 154° und 60 Grm. von 154 bis 157°. Zur ganzen Menge wurden nun wieder 27 Grm. Zinkäthyl und 11 Grm. Natrium gesetzt, worauf nach fünfmaliger Rectification 105 Grm. von 152 bis 154°, 8 Grm. unter 152°, 10 Grm. von 154 bis 157° und 8 Grm. höher siedendes Product erhalten wurden.

Siliciummonäthyl- oder Silicopropionreihe.

Das erste Product ist der von Friedel und mir entdeckte *Orthosilicopropionäther* *).

*) Friedel und Ladenburg, diese Annalen 149, 259.

Die Verbrennung einer bei 159° siedenden Flüssigkeit gab folgende Resultate :

0,1413 Grm. Substanz gaben 0,2596 CO_2 und 0,1336 H_2O.

	Gefunden	Berechnet
C	50,10	50,00
H	10,50	10,42.

Ich finde, dafs die hier beschriebene Methode zur Gewinnung dieses Körpers weit bequemer und ausgiebiger ist, als die früher angegebene, schon weil die Darstellung des Chlorkieseläthers $SiCl(OC_2H_5)_3$ umgangen wird.

Die früher gemachten Angaben über diesen Aether kann ich bestätigen und denselben noch einige neue hinzufügen. Durch wässerige, bei 127° siedende Jodwasserstoffsäure wird derselbe schon bei gelindem Erwärmen zersetzt und zwar nach folgender Gleichung :

$$SiC_2H_5(OC_2H_5)_3 + 3HJ = SiC_2H_5O_2H + 3C_2H_5J + H_2O.$$

Diese Reaction bietet das bequemste Mittel zur Darstellung von Silicopropionsäure. Nach kurzer Zeit ist die Zersetzung beendet und man verfährt zur Abscheidung der Substanz wie früher angegeben. Die Analysen zeigen, dafs dieselbe nicht vollständig rein ist, dafs sie noch 4 pC. Kieselsäure enthält, von welcher sie einstweilen nicht getrennt werden kann.

I. 0,2338 Grm. gaben beim Schmelzen mit Na_2CO_3 nach Abscheidung der SiO_2 0,1579 SiO_2.

II. 0,2208 Grm. gaben 0,2048 CO_2 und 0,1315 H_2O.

III. 0,2293 Grm. gaben 0,2141 CO_2 und 0,1333 H_2O.

	Gefunden			Berechnet für ein Gemenge von 4 pC. SiO_2 mit 96 pC. $SiC_2H_6O_2$
	I.	II.	III.	
C	—	25,30	25,46	25,63
H	—	6,59	6,50	6,42
Si	31,52	—	—	31,75.

Mit Friedel gemeinschaftlich hatte ich versucht *), den Silicopropionäther durch Erhitzen mit Chloracetyl in das Tri-

*) a. a. O.

Chlorid der Silicopropionsäure überzuführen, doch haben wir nur das Auftreten einer solchen Verbindung wahrscheinlich machen können, ohne ihre Eigenschaften zu bestimmen. Jetzt habe ich diese Versuche wieder aufgenommen und zwar mit besserem Erfolg, obgleich es mir auch diefsmal nicht gelungen ist, den Körper im Zustand chemischer Reinheit zu erhalten.

Zur Zersetzung des Aethers habe ich Chlorbenzoyl benützt, weil ich glaubte, dafs dieses und der entstehende Benzoëäther leichter von dem zu erwartenden Chlorid getrennt werden können, als die entsprechenden Acetylverbindungen. Im Verhältnifs der durch die Theorie:

$$SiC_2H_5(OC_2H_5)_3 + 3\,C_7H_5OCl = SiC_2H_5Cl_3 + 3\,C_7H_5O_2C_2H_5$$

verlangten Mengen wurden die beiden Substanzen im zugeschmolzenen Rohr auf 300° erhitzt. Da sich bei der späteren Destillation herausstellte, dafs die Zersetzung noch unvollständig war, so wurden die niedriger siedenden Fractionen (bis 150°) abermals mit Chlorbenzoyl erhitzt. Auch jetzt war die Trennung sehr schwierig und selbst nach achtmaliger Fractionirung zeigte sich die zwischen 98 und 102° siedende Flüssigkeit noch durch Chlorbenzoyl verunreinigt. Leider war, obgleich eine ansehnliche Quantität Aether (circa 30 Grm.) zu dem Versuch benutzt worden war, die Menge dieses Chlorids so gering, dafs an eine weitere Reinigung nicht gedacht werden konnte.

I. 0,2149 Grm. dieser Substanz mit wässerigem NH_3 zersetzt lieferten 0,0060 SiO_2, 0,5461 AgCl und 0,0015 Ag.

II. 0,1548 Grm. Substanz gaben 0,3901 AgCl und 0,0046 Ag.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $SiC_2H_5Cl_3$
Si	15,83	—	17,13
Cl	63,10	63,34	65,15.

Das *Silicopropiontrichlorid* oder *Siliciumäthyltrichlorid* ist eine an der Luft stark rauchende, dem Chlorsilicium ähnlich riechende Flüssigkeit, die bei ungefähr 100° siedet und

sich durch die Feuchtigkeit der Luft sehr leicht zerlegt. Sie verbrennt mit grüner Flamme unter Hinterlassung von Kieselsäure. Mit Wasser oder wässerigem Ammoniak zusammengebracht, erfolgen heftige Reactionen, bei denen Silicopropionsäure und Salzsäure gebildet werden. Auch mit absolutem Alkohol tritt Zerlegung ein.

Bemerkenswerth ist das Verhalten des Orthosilicopropionäthers gegen Phosphorsuperchlorid, welches schon bei gelindem Erwärmen unter Chloräthylbildung darauf einwirkt. Wenn man die beiden Körper im Verhältnifs ihrer Moleculargewichte erwärmt, so ist der Chlorphosphor bald gelöst und die Reaction beendet. Der Rückstand besteht aus einer zwischen 110 und 155° siedenden Flüssigkeit, die sich der Hauptmenge nach in zwei Theile spalten läfst. Die gegen 110° siedende Fraction ist Phosphoroxychlorid; die zwischen 148 und 153° siedende Flüssigkeit enthält Si und Cl; leider auch geringe Mengen von $POCl_3$, von dem sie durch oft wiederholte Destillation nicht vollständig getrennt werden kann. Eine Silicium- und Chlorbestimmung dieser Flüssigkeit gab 12,56 pC. Si und 21,58 pC. Cl, während die Formel $SiC_2H_5(OC_2H_5)_2Cl$ 15,61 pC. Si und 19,45 pC. Cl verlangt. Wenn auch diese Analyse nur sehr ungenügend ist, so kann doch kein Zweifel obwalten, dafs die Reaction nach folgender Gleichung verlief :

$$Si(C_2H_5)(OC_2H_5)_3 + PCl_5 = SiC_2H_5(OC_2H_5)_2Cl + POCl_3 + C_2H_5Cl,$$

welches Resultat insofern besondere Bedeutung verdient, als bekanntlich die an Kohlenstoff gebundenen Aethoxylgruppen durch Phosphorsuperchlorid *nicht* angegriffen werden *).

Siliciumdiäthylreihe.

Das zweite Reductionsproduct des Kieselsäureäthers ist der *Siliciumdiäthyläther* $Si(C_2H_5)_2(OC_2H_5)_2$.

---

*) Henry, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1869, 664.

Die Analysen, welche von verschiedenen Darstellungen herrühren, lasse ich hier folgen :

I. 0,1960 Grm. Substanz gaben 0,3948 CO_2 und 0,2012 H_2O.

II. 0,1461 Grm. Substanz gaben 0,2948 CO_2 und 0,1528 H_2O.

III. 0,1523 Grm. Substanz gaben 0,3060 CO_2 und 0,1573 H_2O.

IV. 0,1414 Grm. Substanz gaben 0,2798 CO_2 und 0,1441 H_2O.

V. 0,1449 Grm. Substanz gaben 0,2880 CO_2 und 0,1487 H_2O.

	Gefunden					Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	V.	für $SiC_8H_{20}O_2$
Siedep.	155,5-156°	155,5°	155,8°	155,5-156°	155,5°	
C	54,98	54,92	54,80	53,98	54,20	54,55
H	11,40	11,62	11,48	11,32	11,40	11,36.

Diese Substanz ist eine farblose angenehm riechende Flüssigkeit, deren spec. Gewicht bei 0° zu 0,8752 gefunden wurde. Ihr Siedepunkt liegt bei 155,8°, ihre Dampfdichte wurde nach Hofmann zu 173,9 gefunden, während das Moleculargewicht 176 beträgt. Der Berechnung liegen folgende Daten zu Grunde :

Gewicht der Substanz	0,0752 Grm.
Volum derselben bei 197° . . .	77,7 CC.
Quecksilbersäule bei 23° . .	355,5 MM.
Quecksilbersäule bei 197° . .	232,7 MM.
Barometerstand bei 20,5° . .	763,0 MM.
Quecksilberspannung bei 197° .	18,4 MM.
Luftdruck bei 24°	1,0 MM.
Luftvolum	30,5 CC.
Dampfspannung	163,0 MM.

Der Siliciumdiäthyläther ist an der Luft beständig, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. Er unterscheidet sich von dem Orthosilicopropionäther dadurch, dafs er durch alkoholisches Ammoniak nicht angegriffen, und dafs durch concentrirte Schwefelsäure keine Silicopropionsäure abgeschieden wird. Auch gegen concentrirte Kalilauge ist er viel beständiger, als Orthosilicopropionäther. Während dieser beim Erhitzen damit eine heftige Reaction erleidet und

vollständig in Alkohol und Silicopropionsäure zerfällt, widersteht der Siliciumdiäthyläther längere Zeit der Einwirkung und erst nach einigen Stunden hat das Oel eine Verminderung erfahren. Man kann dann aus der alkalischen Lösung nach früher angegebenen Methoden *) Silicopropionsäure gewinnen. Eine Siliciumbestimmung in derselben gab 33,8 pC. Si, während die Formel $SiC_2H_5O_3H$ 34,11 pC. Si verlangt. Offenbar war gleichzeitig etwas Kieselsäure entstanden, wie es von vornherein zu erwarten war. Diese Zersetzung mufs durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden :

$$Si(C_2H_5)_2(OC_2H_5)_2 + 4\,KHO + 2\,H_2O = SiC_2H_5O_3K + 3\,C_2H_3O_2K + 14\,H.$$

Interessant ist das Verhalten des neuen Aethers gegen die Chloride organischer Säuren, von denen ich Chloracetyl und Chlorbenzoyl habe einwirken lassen. Die Zersetzungsproducte sind je nach den Quantitäten des Chlorids verschiedene: Als ich Siliciumdiäthyläther und Chloracetyl im Verhältnifs ihrer Moleculargewichte (mit einem kleinen Ueberschufs der Siliciumverbindung) mehrere Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 200° erhitzt hatte, konnte ich durch wiederholte Destillation des Products neben Essigäther eine zwischen 146 und 148° siedende Flüssigkeit abscheiden, welche an der Luft raucht, mit grüner Flamme unter Hinterlassung von Kieselsäure brennt und durch Wasser langsam in ein chlorfreies, schwerflüssiges Oel verwandelt wird.

I. 0,3539 Grm. dieser Substanz mit alkoholischem NH_3 zersetzt und dann durch $AgNO_3$ gefällt gaben 0,2926 AgCl und 0,0043 Ag.

II. 0,2333 Grm. gaben 0,3650 CO_2 und 0,1845 H_2O.

III. 0,2220 Grm. gaben 0,3460 CO_2.

IV. 0,1770 Grm. gaben 0,2748 CO_2 und 0,1414 H_2O.

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	für $SiC_6H_{15}ClO$
C	—	42,66	42,50	42,35	43,24
H	—	8,78	—	8,88	9,10
Cl	20,86	—	—	—	21,32.

*) a. a. O.

Das *Siliciumdiäthylchloräthin* $Si(C_2H_5)_2OC_2H_5Cl$ entsteht offenbar aus dem Siliciumdiäthyläther durch Vertretung einer Aethoxylgruppe durch Chlor nach der Gleichung :

$$Si(C_2H_5)_2(OC_2H_5)_2 + C_7H_5OCl = Si(C_2H_5)_2OC_2H_5Cl + C_2H_5O_2C_7H_5.$$

Zur Darstellung des *Siliciumdiäthylchlorids*, dessen Siedepunkt niedriger liegen mufste, habe ich Chlorbenzoyl benutzt, welches im Verhältnifs von zwei Molecülen zu einem mit dem Siliciumdiäthyläther auf 250° erhitzt wurde. Drei Röhren waren je mit 12 Grm. $Si(C_2H_5)_4O_2$ und 21 Grm. C_7H_5OCl beschickt; das Product wurde siebenmal fractionirt, wodurch etwa 18 Grm. zwischen 128 und 136° siedende Flüssigkeiten gewonnen wurden, während der Rest hauptsächlich aus Benzoëäther mit etwas Chlorbenzoyl gemengt bestand. Diese hochsiedenden Substanzen wurden mit verdünnten Sodalösungen geschüttelt, getrocknet und destillirt und so gröfsere Mengen von reinem Benzoëäther erhalten, dessen Siedepunkt bei 207° gefunden wurde, während Dumas und Boullay*) 209° angeben.

Von den niedrig siedenden Flüssigkeiten destillirt die Hauptmenge zwischen 128 und 130°, welche Fraction der Analyse unterworfen ward.

I. 0,1590 Grm. Substanz gaben mit alkoholischem Ammoniak zersetzt und mit $AgNO_3$ gefällt 0,2777 AgCl und 0,0092 Ag.

II. 0,1679 Grm. Substanz gaben 0,1861 CO_2 und 0,0935 H_2O.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $SiC_4H_{10}Cl_2$
C	—	30,22	30,57
H	—	6,19	6,37
Cl	45,11	—	45,23.

Das *Siliciumdiäthylchlorid* ist eine farblose Flüssigkeit, welche einen dem Chlorsilicium ähnlichen Geruch besitzt und wie dieses an der Luft raucht. Es verbrennt mit stark grün-

*) Ann. chim. phys. [2] 37, 20.

gesäumter glänzender Flamme, unter Hinterlassung eines weißen Rückstands. Der Dampf verpufft, wenn er mit Luft gemengt erhitzt wird. Durch Wasser wird dasselbe zerlegt; es bildet sich neben Salzsäure ein zäher, fast geruchloser, chlorfreier Syrup, der unter Hinterlassung von Kieselsäure mit glänzender Flamme verbrennt.

Dieser Körper ist identisch mit dem durch Einwirkung von HJ auf Siliciumdiäthyläther entstehenden Product, welches sich sehr leicht auf diese Weise erhalten läfst. Man erwärmt zu diesem Zweck den genannten Aether mit wässeriger, bei 127° siedender Jodwasserstoffsäure am Rückflufskühler. Sofort beginnt eine lebhafte Reaction, die nach kurzer Zeit beendet ist. Das entstandene Oel wird von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, gewaschen, getrocknet und destillirt, wo zunächst zwischen 70 und 80° Jodäthyl übergeht und dann das Thermometer rasch gegen 300° und höher steigt. (Wenn auf den Nachweis der Jodäthylbildung verzichtet wird, so ist es rathsam, das Oel vor der Trennung vom Wasser mit Aether zu verdünnen.) Da der Siedepunkt des Rückstands über dem des Quecksilbers liegt und selbst bei — 15° nicht erstarrt, so war eine weitere Reinigung desselben schwierig. Zu den Analysen habe ich meist den über 330° bleibenden Rückstand benutzt, manchmal diesen im luftverdünnten Raum oder auch bei gewöhnlichem Druck ohne Thermometer destillirt.

Von den Analysen führe ich nur einige an, da ich keine genau mit der Formel übereinstimmende Zahlen erhalten habe.

I. 0,1273 Grm. Substanz gaben 0,2105 CO_2 und 0,1095 H_2O.

II. 0,1612 Grm. Substanz gaben 0,2685 CO_2 und 0,1431 H_2O.

III. 0,1818 Grm. Substanz gaben 0,3129 CO_2 und 0,1653 H_2O.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $SiC_4H_{10}O$
C	45,15	45,42	45,67	47,06
H	9,61	9,86	9,83	9,80.

Trotz dieser mangelhaften Uebereinstimmung kann ich nicht zweifeln, dafs das Oel der Hauptmenge nach aus *Siliciumdiäthyloxyd* besteht und identisch ist mit der von Friedel und Crafts bei der Oxydation des Siliciumäthyls erhaltenen Flüssigkeit *). Die dort angegebenen Eigenschaften stimmen mit den von mir beobachteten überein; auch die Entdecker konnten die Substanzen nicht im Zustand chemischer Reinheit erhalten.

Ihre Entstehung verdankt sie hier der folgenden Reaction :

$$Si(C_2H_5)_2(OC_2H_5)_2 + 2\,HJ = Si(C_2H_5)_2O + 2\,C_2H_5J + H_2O,$$

während ihre Bildung aus Siliciumdiäthylchlorid durch die Gleichung :

$$Si(C_2H_5)_2Cl_2 + H_2O = Si(C_2H_5)_2O + 2\,HCl$$

ausgedrückt wird.

Das *Siliciumdiäthyloxyd* ist ein zähflüssiger Syrup, der bei einer sehr hohen Temperatur unzersetzt siedet, selbst bei -15^0 nicht fest wird und überhaupt wenig charakteristische Eigenschaften besitzt. Er ist unlöslich in Wasser, in Alkohol schwer, in Aether leicht löslich.

Der Formel nach läfst sich die Substanz dem Diäthylketon gegenüber stellen, aus dem sie durch Vertretung von ein Atom C durch ein Atom Si entstünde. In der That besitzt sie nur geringe Aehnlichkeit mit den Ketonen, von denen sie sich durch ihren ungleich höheren Siedepunkt unterscheidet. Sie bildet ein frappantes Beispiel der Unrichtigkeit von Mendelejeff's Regel **), wonach Siliciumverbindungen niedriger sieden sollen, als die entsprechenden Kohlenstoffverbindungen ***).

---

*) Friedel und Crafts, Ann. chim. phys. [4] 9, 5.

**) Mendelejeff, diese Annalen Suppl. 8, 220.

***) Dafs diefs auch sonst nicht immer der Fall ist, zeigt folgende Tabelle

Vergeblich habe ich versucht, an das Siliciumdiäthyloxyd Wasserstoff zu addiren, um eine dem Diäthylcarbinol entsprechende Substanz zu gewinnen. Dagegen ist im Verhalten des Diäthyloxyds gegen Kali eine gewisse Analogie mit den Ketonen nicht zu verkennen. Wird der Körper einen Tag lang der Einwirkung kochender und concentrirter Kalilauge ausgesetzt, so geht er theilweise in Lösung. Die wässerige Flüssigkeit giebt nach der Neutralisation mit Schwefelsäure Spuren einer flüchtigen Säure. Der Rückstand wurde nach Uebersättigung mit NH_3 zur Trockne gebracht, dann wieder in Wasser gelöst, wobei ein Rückstand blieb, der abfiltrirt und getrocknet wurde. Derselbe war brennbar und hinterliefs dabei Kieselsäure. Er enthielt also Silicopropionsäure. Dem entsprechend liefert Diäthylketon bei der Oxydation mit Chromsäure Essigsäure *).

Siliciumtriäthyl- oder Silicoheptylreihe.

Bei weiterer Einwirkung von Zinkäthyl und Natrium auf Siliciumdiäthyläther erhält man den *Silicoheptyläthyläther*, $Si(C_2H_5)_3OC_2H_5$, dessen Analysen hier folgen :

I. 0,1243 Grm. Substanz gaben 0,2725 CO_2 und 0,1360 H_2O.

II. 0,1462 Grm. Substanz gaben 0,3200 CO_2 und 0,1647 H_2O.

III. 0,1443 Grm. Substanz gaben 0,3173 CO_2 und 0,1597 H_2O.

	Gefunden			Berechnet für $SiC_8H_{20}O$
	I.	II.	III.	
C	59,80	59,68	59,96	60,00
H	12,16	12,51	12,30	12,50.

	Siedepunkt		Siedepunkt
$Si(OC_2H_5)_4$	166,5°	$C(OC_2H_5)_4$	158°.
$Si(C_2H_5)_3OH$	154,0°	$C(C_2H_5)_3OH$	141°.
$Si(C_2H_5)_3H$	107°	$C(C_2H_5)_3H$	96°.
$Si(CH_3)_4$	30°	$C(CH_3)_4$	9°.

Einstweilen sehe ich daher noch keinen genügenden Grund, die Molecularformel der Kieselsäure zu vervielfachen.

*) Chapman und Smith, Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1867, 341.

Die Substanz ist eine farblose, bei 153° siedende Flüssigkeit, deren Geruch von dem der anderen Reductionsproducte des Kieselsäureäthers nicht wesentlich abweicht. Sie ist in Wasser unlöslich und an der Luft beständig, mit Alkohol und Aether mischbar. Ihr spec. Gewicht bei 0° wurde bei zwei Versuchen mit Substanz verschiedener Darstellung zu 0,8414 und 0,8393, also im Mittel zu 0,8403 gefunden. Die Dampfdichtebestimmung im Paratoluidindampf nach Hofmann gab als Moleculargewicht 161,6, während die Formel 160,0 verlangt. Der Berechnung liegen folgende Daten zu Grunde:

Gewicht der Substanz	0,0805 Grm.
Barometer bei 20,5°	745,2 MM.
Volum bei 197°	83,2 CC.
Quecksilbersäule bei 23° . . .	265,0 MM.
Quecksilbersäule bei 197° . . .	292,8 MM.
Luftdruck bei 23°	3 MM.
Volum der Luft	31,4 CC.
Dampfspannung	175,9 MM.

Von dem Siliciumäthyl, mit dem der Silicoheptyläthyläther einen nahezu gleichen Siedepunkt hat, unterscheidet er sich wesentlich durch seine Löslichkeit in concentrirter Schwefelsäure und durch die leichte Zersetzbarkeit durch Jodwasserstoffsäure, von der weiter unten noch die Rede sein wird. Auch gegen Wasser ist dieser Aether weniger beständig, als das Siliciumäthyl; beim Erhitzen damit auf 250° wird er zersetzt und zwar in eine zwischen 150 und 260° siedende Flüssigkeit, die ich keiner näheren Untersuchung unterwarf, die aber höchst wahrscheinlich aus einem Gemenge von Siliciumtriäthyloxyd und -oxydhydrat (Silicol) besteht. Von alkoholischem Ammoniak und von Anilin wird der Silicoheptyläthyläther selbst bei 250° nicht angegriffen.

Auch hier hat das Studium der Einwirkungsproducte von Chloracetyl interessante Resultate ergeben, welche sich durch die Gleichung:

$$SiC_6H_{15}OC_2H_5 + C_2H_3OCl = SiC_6H_{15}Cl + C_2H_3O_2C_2H_5$$

darstellen lassen. Werden Silicoheptyläthyläther und Chloracetyl in gleicher Molecülzahl in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden auf 180° erhitzt und das Product wiederholt fractionirt, so läfst es sich gröfstentheils in zwei Theile spalten, von denen der eine zwischen 70 und 80°, der andere zwischen 142 und 145° siedet. Der erstere wurde wiederholt mit Wasser gewaschen und dann über Chlorcalcium getrocknet, worauf er alle Eigenschaften von reinem Essigäther besafs. Die zwischen 142 und 145° siedende Fraction wurde der Analyse unterworfen.

I. 0,1552 Grm. mit alkoholischem $AgNO_3$ zersetzt und AgCl nach Waschen mit heifsem Wasser und Alkohol bestimmt gaben 0,1415 AgCl und 0,0057 Ag.

II. 0,1598 Grm. Substanz gaben 0,2819 CO_2 und 0,1468 H_2O.

III. 0,1438 Grm. Substanz gaben 0,2508 CO_2.

IV. 0,1500 Grm. Substanz gaben 0,2625 CO_2 und 0,1325 H_2O.

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	für $SiC_6H_{15}Cl$
C	—	48,10	47,56	47,72	47,84
H	—	10,18	—	9,81	9,97
Cl	23,76	—	—	—	23,59

Das *Silicoheptylchlorid (Siliciumtriäthylchlorid)* ist eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die mit glänzender grüngesäumter Flamme verbrennt unter Hinterlassung eines weifsen Rückstands. Der Geruch ist stechend und gleichzeitig campherähnlich. Ihr Siedepunkt liegt bei 143,5°, ihr spec. Gewicht bei 0° ist 0,9249. Durch Wasser wird sie nur langsam zersetzt, absoluter Alkohol scheint in der Kälte ohne Einwirkung zu sein, während durch Lösungen von Silbernitrat sofort Chlorsilber abgeschieden wird. Auch wässeriges und alkoholisches NH_3 führen momentane Zersetzungen herbei, im letzteren Fall von einem Salmiakniederschlag begleitet. Aehnlich scheint Anilin zu wirken; es findet bedeutende Wärmeentwickelung und Bildung von salzsaurem Anilin statt,

welches sich durch Lösen in Wasser und Krystallisation leicht rein gewinnen läfst. (Gefunden 26,84 pC. Cl, berechnet 27,41 pC. Cl.) Das in Wasser unlösliche Oel enthält neben Anilin, das durch Lösen in verdünnter Salzsäure davon getrennt werden kann, eine nicht constant siedende siliciumhaltige Flüssigkeit.

Cyanquecksilber wird durch eine ätherische Lösung des Chlorids selbst bei 270° nicht angegriffen, auch Versuche, das Chlor in $SiC_8H_{15}Cl$ durch Wasserstoff zu ersetzen bei der Behandlung mit Natriumamalgam und Eisessig, blieben ohne Erfolg.

Dagegen liefert die Einwirkung von wässerigem Ammoniak glatte Resultate, namentlich wenn dabei Erhitzung und Sauerwerden der Flüssigkeit vermieden werden. In diesem Fall erhält man nur $Si(C_2H_5)_3OH$, während sonst auch höher siedende Flüssigkeiten ($Si_2[C_2H_5]_6O$) auftreten, nach den Gleichungen :

$$Si(C_2H_5)_3Cl + NH_3 + H_2O = Si(C_2H_5)_3OH + NH_4Cl$$

$$2\,Si(C_2H_5)_3Cl + H_2O = Si_2(C_2H_5)_6O + 2\,HCl.$$

Zweckmäfsig läfst man das Chlorid durch einen zu einer feinen Spitze ausgezogenen Trichter in eine verdünnte wässerige Ammoniaklösung tropfen. Durch zeitweiliges Einstellen in kaltes Wasser wird jede Temperaturerhöhung möglichst vermieden und aufserdem wird Sorge getragen, dafs ein Ammoniaküberschufs vorhanden sei. Nach beendigter Zersetzung wird das Oel, welches den stechenden Geruch vollständig verloren hat, getrennt, mehrfach gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Es stellt nahezu reines *Triäthylsilicol* dar, das man daraus durch wenige Destillationen chemisch rein abscheiden kann. Ehe ich auf die Analysen und Eigenschaften dieses Körpers näher eingehe, will ich eine andere, eben so zweckmäfsige Methode zur Darstellung der Verbindung beschreiben.

Werden gleiche Moleculzahlen von Silicoheptyläthyläther und Essigsäureanhydrid längere Zeit in zugeschmolzenen Röhren auf 250° erhitzt, so findet folgende Zersetzung statt:

$$SiC_8H_{18}OC_2H_5 + C_2H_3O_2C_2H_3O = SiC_8H_{18}OC_2H_3O + C_2H_5OC_2H_3O.$$

Neben Essigäther bildet sich eine um etwa 100° höher siedende Flüssigkeit, die sich durch wenige Destillationen trennen läfst.

Im Folgenden gebe ich die Analysen der hochsiedenden Substanz.

I. 0,1466 Grm. lieferten 0,3000 CO_2 und 0,1398 H_2O.

II. 0,1232 Grm. lieferten 0,2522 CO_2 und 0,1186 H_2O.

III. 0,1246 Grm. lieferten 0,2526 CO_2 und 0,1166 H_2O.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $SiC_8H_{18}O_2$
Siedepunkt	165-171°	168-171°	166-169°	
C	55,80	55,77	55,29	55,18
H	10,59	10,70	10,40	10,35.

Die Dampfdichtebestimmung nach Hofmann im Paratoluidindampf gab 165,1, während das Moleculargewicht 174,0 ist. Dabei war

Gewicht der Substanz	0,0787 Grm.
Volum bei 197°	95 CC.
Barometer bei 6,5°	763,2 MM.
Quecksilbersäule bei 21° . . .	300 MM.
Quecksilbersäule bei 197° . .	307,5 MM.
Luftdruck bei 12°	1,9 MM.
Volum der Luft	36,4 CC.
Dampfspannung	146,9 MM.

Der *Silicoheptylessigäther* ist eine bei 168° siedende farblose Flüssigkeit, welche angenehm ätherisch und gleichzeitig nach Campher und Essig riecht. Ihr spec. Gewicht bei 0° ist 0,9039. In Alkohol und Aether ist sie löslich. Beim Stehen an der Luft wird sie langsam zersetzt und ein befeuchtetes Lackmuspapier wird davon sehr bald geröthet. Nichtsdestoweniger läfst sich durch Wasser und selbst durch verdünnte Sodalösungen bei gewöhnlicher Temperatur keine voll-

ständige Zerlegung erreichen. Zur Darstellung des Silicoheptyloxydhydrats kocht man kurze Zeit mit verdünnten Lösungen von kohlensaurem Natron am Rückflufskühler, trennt dann das Oel von der wässerigen Flüssigkeit, wascht und trocknet es. Bei der Destillation geht es vollständig zwischen 153 und 155° über. Es ist reines Silicoheptyloxydhydrat, während die wässerige Lösung essigsaures Natron enthält. Durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure konnte ich Essigsäure daraus gewinnen und diese durch Ueberführung in das Natrium- und Silbersalz, in den Aether und in Kakodyl charakterisiren.

Die Zerlegung läfst sich daher durch folgende Gleichung darstellen :

$$2\,SiC_6H_{15}OC_2H_3O + Na_2CO_3 + H_2O = 2\,SiC_6H_{15}OH + 2\,C_2H_3NaO_2 + CO_2.$$

Das *Silicoheptyloxydhydrat* ist eine farblose zähe Flüssigkeit von *starkem Camphergeruch*. Es ist in Wasser unlöslich, mit Aether und Alkohol mischbar. Sodalösungen nehmen kleine Mengen davon auf, die bei der Zerlegung des Silicoheptylessigäthers in Lösung bleiben und durch Zusatz von Schwefelsäure abgeschieden werden.

Die Analysen gaben folgende Resultate :

I. 0,1716 Grm. Substanz lieferten 0,3422 CO_2 und 0,1875 H_2O.

II. 0,1367 Grm. Substanz lieferten 0,2731 CO_2 und 0,1453 H_2O.

III. 0,1190 Grm. Substanz lieferten 0,2083 CO_2 und 0,1326 H_2O.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $SiC_6H_{16}O$
C	54,38	54,49	54,63	54,54
H	12,14	11,81	12,37	12,13.

Die Dampfdichtebestimmungen zweier verschiedener Präparate nach Hofmann im Toluidindampf gaben 134,8 und 124,3. Das Moleculargewicht ist 132. Die Beobachtungen waren folgende :

	I.		II.
Gewicht der Substanz	0,0759 Grm.		0,0761 Grm.
Volum bei 197°	84,5 CC.		104,6 CC.
Quecksilber bei 18°	260 MM.	bei 19°	300 MM.
Quecksilber bei 100°	289,9 MM.		276,8 MM.
Barometerstand bei 11°	754,7 MM.	bei 10°	759 MM.
Luftdruck bei 17°	0,8 MM.	bei 18°	2 MM.
Volum der Luft	30 CC.		52,7 CC.
Dampfspannung	195,2 MM.		171,4 MM.

Die Flüssigkeit besitzt bei 0° ein spec. Gewicht von 0,8709, ihr Siedepunkt liegt bei 154°, sie verbrennt mit glänzender Flamme und hinterläfst Kieselsäure. Schon die Darstellungsweise dieses Körpers stellt ihn den Alkoholen an die Seite, welche Ansicht durch das ganze Verhalten der Verbindung namentlich gegen Natrium und Chloracetyl eine Bestätigung findet. Die Hydroxylgruppe, welche in der Substanz vorkommt, mufs, wie die Entstehung aus Siliciumtriäthylchlorid $SiC_8H_{15}Cl$ und die unten beschriebene Ueberführung in Silicopropionsäure zeigt, in Verbindung mit dem Silicium angenommen werden. Solche Körper sind, wenn man von den wenig charakterisirten Kieselsäurehydraten absieht, bisher nicht bekannt. Ich glaube dieselben unter der Bezeichnung *Silicole*, welche der von Kolbe für die Kohlenstoffhydrate eingeführten Nomenclatur nachgebildet ist, zusammenfassen zu dürfen. Die hier besprochene Verbindung erhält dann den Namen *Triäthylsilicol*, sie ist ein tertiäres Silicol.

Das Triäthylsilicol verhält sich einem Alkohol ähnlich, es läfst die Vertretung eines Wasserstoffs durch Alkohol- und Säureradicale zu; dieses Wasserstoffatom kann auch durch Natrium ersetzt werden, welche Natriumverbindung Kohlensäure aufnimmt und in ein sehr leicht zersetzbares ätherkohlensaures Salz übergeht. Das Triäthylsilicol entwickelt mit Chloracetyl Salzsäure, es bildet durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid oder Schwefelsäure unter Wasseraustritt

ein Oxyd; weiter entspricht demselben ein Chlorid, Bromid und ein Hydrür, so dafs folgende Körper, von denen einige schon beschrieben sind, die anderen unten besprochen werden, als Derivate des Triäthylsilicols aufzufassen sind :

$SiC_6H_{15}OC_2H_5$	Silicoheptyläthyläther
$SiC_6H_{15}OC_2H_3O$	Silicoheptylessigäther
$SiC_6H_{15}OSiC_6H_{15}$	Silicoheptyloxyd
$SiC_6H_{15}Cl$	Silicoheptylchlorid
$SiC_6H_{15}Br$	Silicoheptylbromid
$SiC_6H_{15}H$	Silicoheptylhydrür
$SiC_6H_{15}ONa$	Silicoheptylalkoholat
$SiC_6H_{15}OCO_2Na$	Silicoheptylkohlensaures Natron.

Chloracetyl zu Triäthylsilicol gebracht ist Anfangs ohne Einwirkung, nach wenigen Minuten beginnt die Flüssigkeit sich zu erwärmen und kommt schliefslich ins Sieden, gleichzeitig entweicht Salzsäure, so dafs offenbar der alkoholische Wasserstoff des Triäthylsilicols durch Acetyl vertreten wird; doch war es mir nicht möglich, in dieser Weise den oben beschriebenen Acetylsilicoläther darzustellen. Das entstandene Product hat keinen constanten Siedepunkt, sondern geht zwischen 130 und 190° über. Wahrscheinlich wirkt die auftretende Salzsäure zersetzend ein nach der Gleichung :

$$SiC_6H_{15}OC_2H_3O + HCl = SiC_6H_{15}Cl + C_2H_4O_2.$$

Natrium, das in trockenem Aether von jeder Feuchtigkeit befreit ist, reagirt nur wenig auf Triäthylsilicol; erwärmt man aber gelinde oder besser verdünnt man mit absolutem Aether, so findet eine sehr energische Wasserstoffentwickelung statt, während das Natrium nach und nach verschwindet. Gewöhnlich scheidet sich, wenn in nicht zu verdünnten Lösungen gearbeitet wird, nach einiger Zeit eine weifse amorphe Masse ab, die man offenbar als Natriumsilicolat ansprechen darf. Bei einem Versuch ist es mir, ohne dafs ich nähere Bedingungen anzugeben im Stande bin, gelungen, die Verbindung in schönen Prismen, die dem Aussehen nach quadratisch oder rhombisch

sind, zu erhalten. Dieselben sind aufserordentlich zerfliefslich und zersetzlich, verbrennen mit stark glänzender Flamme und geben beim Erwärmen mit Wasser einen deutlichen Silicolgeruch.

Leitet man in eine ätherische Lösung dieses Körpers trockene Kohlensäure, so entsteht eine bedeutende Temperaturerhöhung, so dafs, wenn nicht für äufsere Kühlung gesorgt wird, der Aether abdunstet. Nach kurzer Zeit scheidet sich dann eine amorphe Substanz ab, die in Aether nur wenig löslich ist und durch Filtriren und Waschen mit trockenem Aether von überschüssigem Silicol getrennt werden kann. Auch dieser Körper ist sehr unbeständig, an feuchter Luft zerfliefst er nach einiger Zeit und im luftleeren Raum dunstet Silicol ab, so dafs man, um die Verbindung in reinem Zustand zu erhalten, dieselbe sehr rasch pressen mufs und nur kurze Zeit im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure stehen lassen darf.

0,2306 Grm. Substanz hinterliefsen beim Glühen im Platintiegel 0,0636 *kohlensaures Natron*, entsprechend 11,98 pC. Na, während die Formel $SiC_6H_{15}CO_2Na$ 11,68 pC. Na verlangt.

Da der Glührückstand aus reinem kohlensaurem Natron bestand, so mufs die Zersetzung in der Wärme wohl nach folgender Gleichung vor sich gehen :

$$2\,SiC_6H_{15}CO_2Na = (SiC_6H_{15})_2O + CO_3Na_2 + CO_2.$$

Das *silicoheptylkohlensaure Natron ist die erste siliciumhaltige Verbindung, welche beim Glühen kohlensaures Natron hinterläfst.*

Sehr wichtig für die Auffassung des Triäthylsilicols als tertiären Alkohol ist sein Verhalten bei der Oxydation. Zu diesem Versuch sind Chromsäure und Uebermangansäure nicht anwendbar, weil sie selbst beim Erwärmen ohne Einwirkung sind. Dagegen eignet sich hierzu die Nordhäuser Schwefel-

säure, von welcher das Silicol gelöst und beim Erwärmen zersetzt wird. Dabei entwickeln sich schweflige Säure und mit leuchtender Flamme brennbare Gase. Nach und nach bräunt sich der Rückstand und die Gasentwickelung wird schwächer. Man unterbricht dann die Einwirkung, giefst den Rückstand in Wasser, wobei sich ein fester weifser Körper abscheidet, den man durch Filtriren trennt, in Kalilauge löst, der Lösung Salzsäure hinzufügt und nach Uebersättigung mit NH_3 durch Eindampfen abscheidet. Der jetzt in Wasser unlösliche Rückstand enthält Silicium und Kohlenstoff; die Analyse zeigt, dafs er aus mit Kieselsäure gemengter Silicopropionsäure besteht.

0,1654 Grm. gaben nach Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Abscheidung der Kieselsäure 0,1197 SiO_2 oder 33,77 pC. Si; $SiC_2H_5O_2H$ verlangt 31,12 pC. Si, Kieselsäure 46,66 pC. Si.

Die Reaction mufs daher in folgender Weise dargestellt werden:

$$Si(C_2H_5)_3OH + SO_3 = SiC_2H_5O_2H + 2\,C_2H_4 + H_2 + SO_2.$$

Die tertiären Alkohole erleiden nach Butlerow *) eine entsprechende Zersetzung.

Brom wirkt in der Kälte nicht auf den Silicoheptylalkohol ein, läfst man aber zu erhitztem Silicol Brom tropfenweise zutreten, so verschwindet die Farbe desselben und HBr entweicht. Das bromhaltige Product ist nicht unzersetzt destillirbar; es ist gegen Wasser und selbst gegen Kaliumacetat beständig, dagegen giebt es sein Halogen beim Erwärmen mit alkoholischem Kali leicht ab. Das aus der Lösung mit Wasser gefällte und getrocknete Oel siedet zwischen 150 und 250°. Es schien mir zur näheren Untersuchung ungeeignet.

Wird Triäthylsilicol mit wässeriger bei 127° siedender Jodwasserstoffsäure auf 200° erhitzt, so entweichen beim Oeffnen des zugeschmolzenen Rohres brennbare Gase. Der

---

*) Butlerow, Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 1871, 931.

Röhreninhalt wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet. Bei der Destillation ging nur wenig unter 360° über. Der Rückstand bestand aus einer syrupösen Flüssigkeit, die grofse Aehnlichkeit mit Siliciumdiäthyloxyd besafs und bei der Verbrennung folgende Resultate gab :

0,1542 Grm. lieferten 0,2823 CO_2 und 0,1464 H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $SiC_4H_{10}O$
C	49,92	47,08
H	10,55	9,80.

Die Jodwasserstoffsäure spaltet also aus dem Silicol Aethylwasserstoff ab :

$$Si(C_2H_5)_3OH = Si(C_2H_5)_2O + C_2H_5H.$$

Die Einwirkung bleibt übrigens nicht bei der Bildung von Siliciumdiäthyloxyd stehen; denn erhitzt man höher oder benutzt man stärkere Jodwasserstoffsäure und behandelt den Rückstand wie oben, so erhält man kohlenstoffärmere Körper. In einem Versuch erhielt ich z. B. 41,62 pC. C und 8,9 pC. H.

In ganz ähnlicher Weise wirkt die Jodwasserstoffsäure auf Siliciumtriäthyloxyd ein, was insofern nothwendig ist, als Silicol durch HJ zunächst in Siliciumtriäthyloxyd übergeht. Zum Beleg lasse ich noch die Analyse einer aus der letztgenannten Verbindung durch HJ dargestellten, über 360° siedenden Flüssigkeit folgen.

0,1525 Grm. Substanz gaben 0,2718 CO_2 und 0,1438 H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $SiC_4H_{10}O$
C	48,62	47,08
H	10,47	9,80.

Ein sehr wichtiges und häufig auftretendes Derivat des Triäthylsilicols ist das Siliciumtriäthyloxyd, das in derselben Beziehung zu ihm steht, wie der Aether zum Alkohol :

$SiC_6H_{15}OH$	$SiC_6H_{15}OSiC_6H_{15}$
Triäthylsilicol	Silicoheptyloxyd.
C_2H_5OH	$C_2H_5OC_2H_5$
Alkohol	Aether.

Die meisten Reagentien, welche den Alkohol in Aether überführen, bewirken die analoge Verwandlung des Triäthylsilicols in Sylicoheptyloxyd, vornehmlich sind diefs Phosphorsäureanhydrid und Schwefelsäure. Andererseits kann das Triäthylsiliciumoxyd durch Schwefelsäure und Wasser auch in Silicol übergehen, gerade wie auf diese Weise auch aus Aether Alkohol gebildet werden kann. Silicoheptyloxyd wird ferner erhalten aus Siliciumtriäthylchlorid oder -bromid durch Kali, entsprechend der bekannten Aetherbildung aus Chlor- oder Bromäthyl und schliefslich aus Silicoheptyläthyläther durch Jodwasserstoffsäure.

Das so entstehende Siliciumtriäthyloxyd stimmt in den wesentlichen Eigenschaften überein mit den früher angegebenen. Die Verbindung ist von Friedel und Crafts *) als Nebenproduct bei der Darstellung des Siliciumäthyls entdeckt worden. Diese geben den Siedepunkt zwischen 229 und 235° an. Später wurde sie von Friedel und mir **) aus Siliciumoxychlorür und Zinkäthyl erhalten und wir haben denselben Siedepunkt (230 bis 235) für sie gefunden. Weiter ist ihre Löslichkeit in concentrirter Schwefelsäure charakteristisch. In beiden Punkten stimmt das jetzt erhaltene Oxyd mit dem früheren überein, dagegen ist es fast geruchlos, während das mir schon bekannte einen penetranten, sehr unangenehmen Geruch besafs, welchen auch das Siliciumäthyl bei längerem Stehen annimmt und der sehr deutlich in den Gefäfsen zu bemerken ist, die zur Destillation von Siliciumäthyl gedient haben. Ich glaube deshalb diesen Geruch einem Zersetzungsproduct des Siliciumäthyls, verschieden von Siliciumtriäthyloxyd, zuschreiben zu sollen. Früher, wo das Oxyd stets gleichzeitig

---

*) Diese Annalen **138**, 19.

) Friedel und Ladenburg, diese Annalen **147, 355.

mit Siliciumäthyl erhalten wurde, konnte diese übelriechende Substanz auch nach der Trennung vom letzteren bei dem Oxyd zurückbleiben.

Nun gehe ich zur Beschreibung der verschiedenen Bildungsweisen des Silicoheptyloxyds über

I. Aus $Si(C_2H_5)_3OC_2H_5$ und HJ nach der Gleichung:

$$2\,Si(C_2H_5)_3OC_2H_5 + 2\,HJ = Si(C_2H_5)_3OSi(C_2H_5)_3 + 2\,C_2H_5J + H_2O.$$

Setzt man bei 127⁰ siedende Jodwasserstoffsäure zu Silicoheptäthyläther, so tritt schwache Temperaturerhöhung ein und beim Erwärmen am aufsteigenden Kühler entsteht eine ziemlich lebhafte Reaction, die übrigens sehr bald vorüber ist. Man verdünnt mit Wasser nach dem Erkalten, trennt das Oel und rectificirt es nach dem Waschen und Trocknen. Es läfst sich leicht in Jodäthyl (durch seinen Siedepunkt, Geruch u. s. w. kenntlich) und in Siliciumtriäthyloxyd spalten. (Analyse I.)

II. Aus $Si(C_2H_5)_3OH$ und P_2O_5 nach der Gleichung:

$$2\,Si(C_2H_5)_3OH - H_2O = Si_2(C_2H_5)_6O.$$

Bringt man Triäthylsilicol zu Phosphorsäureanhydrid, so tritt eine sehr lebhafte Reaction ein, die durch Erwärmen im Wasserbad zu Ende geführt wird. Später wird zu dem Kolbeninhalt Wasser gesetzt, das Oel getrennt, gewaschen, getrocknet und destillirt, wo es vollständig zwischen 224 und 234⁰ übergeht. (Analyse II.)

III. Aus $Si(C_2H_5)_3OC_2H_5$ und H_2SO_4 nach der Gleichung:

$$2\,Si(C_2H_5)_3OC_2H_5 + 2\,H_2SO_4 = Si_2(C_2H_5)_6O + 2\,C_2H_5SO_4H + H_2O.$$

Man bringt Silicoheptyläthyläther zu kalter concentrirter Schwefelsäure und befördert die Lösung durch Schütteln. Die klare Flüssigkeit giefst man in kaltes Wasser unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung. Das abgeschiedene Oel wird abgehoben und nach dem Waschen und Trocknen rectificirt, wo es von kleinen Mengen Silicol getrennt werden mufs. (Analyse III.)

IV. Aus $Si(C_2H_5)_3Cl$ und wässerigem Kali nach der Gleichung:

$$2\,SiC_6H_{15}Cl + 2\,KHO = SiC_6H_{15}OSiC_6H_{15} + 2\,KCl + H_2O.$$

Man bringt das Chlorid in eine nicht zu verdünnte Kalilösung und beschleunigt die Zersetzung durch Schütteln. Das Oel enthält gewöhnlich etwas Silicol, von dem es durch mehrmalige Destillation getrennt werden kann. Aus Siliciumtriäthylbromid gewinnt man das Oxyd in derselben Weise, meist ohne Verunreinigung durch Silicol. (Analyse IV.)

I. 0,1076 Grm. Substanz gaben 0,2300 CO_2 und 0,1192 H_2O.
II. 0,1093 Grm. Substanz gaben 0,2354 CO_2 und 0,1265 H_2O.
III. 0,1281 Grm. Substanz gaben 0,2775 CO_2 und 0,1440 H_2O.
IV. 0,1326 Grm. Substanz gaben 0,2855 CO_2 und 0,1460 H_2O.

	Versuch				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	für $Si_2C_{12}H_{30}O$
C	58,28	58,73	59,09	58,72	58,52
H	12,31	12,86	12,49	12,24	12,20.

Das *Siliciumtriäthyloxyd* oder *Silicoheptyloxyd* ist eine fast geruchlose, farblose, etwas syrupöse Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei 231° liegt und deren spec. Gewicht bei 0° 0,8590 beträgt. Es löst sich in Schwefelsäure und wird durch Wasser unverändert wieder gefällt, wenn bei dem Versuch jede Erhitzung vermieden wird. Im anderen Fall bilden sich kleine Mengen von Silicol, welches man sogar bei Anwendung größerer Quantitäten Substanz aus dem Product durch Fractionirung isoliren kann. Die Analyse III. von Silicol ist mit solchem aus Siliciumtriäthyloxyd dargestelltem Material ausgeführt.

Diesem Uebergang entsprechend kann man auch aus Aether durch Erhitzen mit Schwefelsäure und dann mit Wasser Alkohol erzeugen, was schon lange bekannt ist *). Ich habe

*) Vgl. Gmelin, Handbuch der Chemie.

mich davon wieder überzeugt, indem ich reinen Aether eine Stunde mit conc. Schwefelsäure auf 140° erhitzte, das Product in Wasser gofs, von der wässerigen Lösung einige Tropfen abdestillirte und aus diesen dann mit Kali und Jod Jodoform erhielt *).

Ein weiteres Glied der Silicoheptylreihe bildet das *Silicoheptylhydrür*, das aus Silicoheptyläthyläther durch Behandlung mit Zinkäthyl und Natrium neben Siliciumäthyl gebildet wird. Bei dieser Zersetzung tritt neben Sauerstoff auch C_2H_4 aus. Dieses entweicht als Aethylen, wie ich durch die Bildung von Aethylenbromür nachweisen konnte. (Gefunden 84,93 pC. Br, berechnet 85,08 pC. Br.) Dem entsprechend ist diese Einwirkung von Zinkäthyl und Natrium viel heftiger, als die auf Kieseläther und dessen erste Reductionsproducte. Man mufs daher hier auch mit dem Natriumzusatz sehr vorsichtig sein. Das Product wird fractionirt und nur die über 140° siedenden Theile von Neuem mit Zinkäthyl und Natrium behandelt, was so oft wiederholt wird, als noch beträchtliche Mengen des niedrig siedenden Körpers entstehen. Dann werden diese vereinigt und mehrfach rectificirt, wobei das möglicherweise noch damit vermengte Zinkäthyl vollständig zerstört wird. Die über 140° siedenden Theile dienen zur Gewinnung von Siliciumäthyl, welche weiter unten beschrieben wird.

Das *Silicoheptylhydrür* ist eine farblose, bei 107° siedende Flüssigkeit, deren Geruch an die Kohlenwasserstoffe des Petroleums erinnert. Es ist in Wasser und concentrirter Schwefelsäure unlöslich, in Aether und Alkohol löslich; an der Luft ist es beständig und verbrennt mit glänzender Flamme unter Hinterlassung von Kieselsäure. Das specifische Gewicht bei 0°

---

*) Vgl. Lieben, diese Annalen, Suppl. V, 218.

beträgt 0,7510. Die Zusammensetzung wurde aus folgenden Analysen bestimmt :

I. 0,1498 Grm. Substanz gaben 0,3393 CO_2 und 0,1850 H_2O.
II. 0,1273 Grm. Substanz gaben 0,2909 CO_2 und 0,1603 H_2O.
III. 0,1259 Grm. Substanz gaben 0,2872 CO_2 und 0,1548 H_2O.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für SiC_6H_{16}
C	61,76	62,32	62,22	62,05
H	13,72	13,99	13,67	13,79.

Die Dampfdichtebestimmung gab 118,4 (H = 2). Die Molecularformel verlangt 116,0. Dabei war

Gewicht der Substanz	0,0638	Grm.
Volum bei 100°	72,2	CC.
Quecksilber bei 18°	420	MM.
Quecksilber bei 100°	159,0	MM.
Barometerstand bei 17°,5 . . .	751,6	MM.
Luftdruck bei 20°,2	1,8	MM.
Volum derselben	45,6	CC.
Dampfspannung	173,5	MM.

Aus der Art der Darstellung der Verbindung folgt, dafs ihre Constitution der Formel $Si(C_2H_5)_3H$ entspricht; sie läfst sich als Triäthylmethan auffassen, in dem ein Atom C durch ein Atom Si vertreten ist. Von den 16 Atomen H, welche ein Molecul der Verbindung enthält, ist ein Atom direct an Si gebunden und dadurch wesentlich von den anderen 15 Atomen verschieden. Der Theorie nach mufs es die Eigenschaften der Wasserstoffatome des Siliciumwasserstoffs besitzen, während die übrigen die Rolle von Wasserstoffatomen in C_2H_5-Gruppen spielen. Die Eigenschaften des Körpers entsprechen vollständig diesen Anschauungen, wie namentlich durch Vergleichung mit dem Siliciumäthyl hervorgeht. Das letztere wird durch rauchende Salpetersäure in der Kälte nicht angegriffen, während das Silicoheptylhydrür mit explosionsartiger Heftigkeit davon zersetzt wird. Nordhäuser Schwefelsäure wirkt bei ge-

wöhnlicher Temperatur nicht auf Siliciumäthyl ein, während der neue Siliciumkohlenwasserstoff sofort davon angegriffen wird. Brom wirkt erst beim Erwärmen auf Siliciumäthyl ein, während es die neue Verbindung unter Zischen und HBr-Entwickelung zersetzt. Offenbar ist der Angriffspunkt der mit dem Silicium verbundene Wasserstoff, wie ich in den beiden letzten Fällen durch Isolirung der Reactionsproducte direct nachgewiesen habe.

Bringt man Silicoheptylhydrür tropfenweise zu rauchender Schwefelsäure, so entsteht eine lebhafte Entwickelung von schwefliger Säure. Durch gelindes Erwärmen wird die Reaction zu Ende geführt und eine vollständige Lösung der Siliciumverbindung in der Säure erzielt. Dann giefst man die Flüssigkeit in Wasser, wäscht und trocknet das abgeschiedene Oel. Bei der Destillation geht dasselbe zwischen 150 und 270° über, die gröfste Menge nach mehreren Rectificationen zwischen 228 und 232°. Diese gab bei der Analyse 57,07 pC. C und 12,22 pC. H. Sie bestand daher aus nahezu reinem Siliciumtriäthyloxyd, das 58,52 pC. C und 12,19 pC. H verlangt. Durch Einwirkung der Schwefelsäure wurde diefs theilweise in Triäthylsilicol übergeführt (siehe oben), welches die niedrig siedenden Antheile ausmachte, wofür der charakteristische Geruch derselben sprach. Die höher siedenden Producte enthielten offenbar Siliciumdiäthyloxyd, das erste Oxydationsproduct des Silicols. Die Hauptreaction läfst sich daher durch folgende Gleichung veranschaulichen :

$$2\,Si(C_2H_5)_3H + 2\,SO_3 = Si_2(C_2H_5)_6O + H_2O + 2\,SO_2.$$

Um das Zersetzungsproduct durch Brom zu isoliren, mufs man dieses tropfenweise zu stark gekühltem Silicoheptylhydrür, das mit einem Rückflufskühler verbunden ist, treten lassen. Jeder Tropfen bewirkt starkes Zischen und lebhafte HBr-Entwickelung. Nach und nach wird die Einwirkung schwächer;

man entfernt dann die Kältemischung und erwärmt gelinde, bis selbst dann kein Brom mehr aufgenommen wird. Im Ganzen wird nahezu auf ein Molecul SiC_8H_{16} ein Molecul Brom verbraucht. Man destillirt nun und erhält so eine gelbe stark rauchende Flüssigkeit, die fast vollständig zwischen 159 und 163° übergeht. Dieser Theil wurde der Analyse unterworfen:

I. 0,1380 Grm. Substanz gaben durch Zersetzung mit alkoholischem $AgNO_3$ 0,1327 AgBr.

II. 0,1890 Grm. Substanz gaben durch Zersetzung mit alkoholischem $AgNO_3$ 0,1738 AgBr und 0,0047 Ag.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Br	40,92	40,98	41,03.

Das *Silicoheptylbromür* oder *Siliciumtriäthylbromür* $SiC_6H_{15}Br$ siedet bei 161°; es zersetzt sich beim Stehen an der Luft, wird aber durch Wasser erst nach längerer Zeit vollständig zerlegt. Sehr leicht dagegen wird das Brom durch wässeriges Kali oder kohlensaures Natron eliminirt. Dabei bildet sich Siliciumtriäthyloxyd (Analyse IV. S. 326). Bei der Zersetzung mit wässerigem Ammoniak entsteht daneben Silicol. Durch diese Reactionen ist nachgewiesen, dafs dem Silicoheptylbromür die folgende Formel $Si(C_2H_5)_3Br$ zugehört, dafs es also das dem Triäthylsilicol entsprechende Bromür darstellt.

Siliciumtetraäthylreihe.

Bei der Darstellung von Silicoheptylhydrür wurde hervorgehoben, dafs neben diesem auch gegen 150° siedende Theile entstehen, die durch Zinkäthyl und Natrium nicht weiter verändert werden. Dieselben sind in concentrirter Schwefelsäure unlöslich und unterscheiden sich hierdurch wesentlich von dem Silicoheptyläthyläther. Nach mehreren Destillationen gelingt es leicht, daraus eine zwischen 151 und 153° constant siedende Flüssigkeit zu erhalten, die alle Eigenschaften des Siliciumäthyls besitzt.

0,1301 Grm. Substanz gaben 0,3162 CO_2 und 0,1648 H_2O.

	Gefunden	Berechnet für SiC_8H_{20}
C	66,30	66,67
H	14,07	13,89.

Ueber diese Substanz kann ich den früheren Angaben von Friedel und Crafts *) nur die Bestimmung des spec. Gewichts bei 0° hinzufügen, das ich zu 0,8341 fand.

Aufser den hier beschriebenen Reductionsproducten habe ich noch eine kleine Menge hochsiedender Flüssigkeiten erhalten, aus denen ich trotz vielfacher Rectificationen keine constant siedende Substanz gewinnen konnte, über deren Natur ich deshalb nichts anführen kann, als dafs sie Silicium und Kohlenstoff enthalten und ich sie für Reductionsproducte von Polykieselsäureäthern ansehe.

Zum Schlufs erlaube ich mir die physikalischen Eigenschaften einiger hier beschriebenen, mit schon länger bekannten Verbindungen zusammenzustellen, wobei eine gewisse Regelmäfsigkeit nicht zu verkennen ist.

Specifische Gewichte (auf Wasser von 0° bezogen) :

$Si(C_2H_5)_4O_4$	0,9676
$Si(C_2H_5)_4O_3$	0,9207
$Si(C_2H_5)_4O_2$	0,8752
$Si(C_2H_5)_4O$	0,8403
$Si(C_2H_5)_4$	0,8341.

---

*) a. a. O.

Siedepunkte.

	Siedepunkte		Siedepunkte		Siedepunkte		Siedepunkte		Siedepunkte
$SiCl_4$	58°								
$SiCl_3C_2H_5$	100°	$SiCl_3C_2H_5O$	104°						
$SiCl_2(C_2H_5)_2$	129°	$SiCl_2(C_2H_5)_2O$	?	$SiCl_2(C_2H_5)_2O_2$	137°				
$SiCl(C_2H_5)_3$	143°,5	$SiCl(C_2H_5)_3O$	147°	$SiCl(C_2H_5)_3O_2$	151°	$SiCl(C_2H_5)_3O_3$	156°		
$Si(C_2H_5)_4$	152°	$Si(C_2H_5)_4O$	153°	$Si(C_2H_5)_4O_2$	155°,5	$Si(C_2H_5)_4O_3$	159°	$Si(C_2H_5)_4O_4$	166°,5

Heidelberg, im August 1872.

Ueber Nonylsäure aus dem Octylalkohol des Heracleumöls;

von *Th. Zincke* und *A. Franchimont.*

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingelaufen den 5. August 1872.)

Das ätherische Oel ausländischer Heracleumarten enthält, wie wir vor Kurzem *) nachgewiesen haben, zwei Alkohole der Fettreihe, Hexyl- und Octylalkohol. Der letztere ist identisch mit dem von dem Einen von uns aus der einheimischen Species (Heracleum Spondylium L.) dargestellten Alkohol **). Wir haben aus demselben keine neuen Derivate dargestellt, da uns der Alkohol und die ihm entsprechende Säure hinlänglich charakterisirt erschienen. Eine genaue Siedepunktsbestimmung, sowohl der Säure als auch des Alkohols, wäre allerdings sehr zu wünschen gewesen, aber leider ging das zu diesem Zwecke bestimmte Material durch einen Zufall verloren.

Beide Alkohole sind ohne Frage ein sehr willkommener Ausgangspunkt für den Aufbau höherer Glieder aus der Reihe der Fettalkohole und Fettsäuren. Beide können ohne grofse Schwierigkeit in reichlicher Menge beschafft werden und besonders der Octylalkohol ***) ist wegen seines Vorkommens in dem einheimischen Heracleum ganz besonders zugänglich.

Allerdings sollte zunächst die Constitution beider Alkohole mit möglichster Sicherheit nachgewiesen werden, aber zu

---

*) Diese Annalen **163**, 193.

) Daselbst **152, 1.

***) Derselbe Alkohol ist vor Kurzem an Buttersäure gebunden auch im ätherischen Oel von Pastinaca sativa L. von van Renesse aufgefunden worden (dessen academische Proefschrift. Leiden).

diesem Zwecke, welcher sich entweder nach der Methode von Popoff *) oder auf dem von Popoff und Zincke **) eingeschlagenen Wege erreichen lassen wird, hat unser Material nicht ausgereicht; wir müssen diesen Theil unserer Untersuchung einer späteren Zeit vorbehalten. Vorläufig haben wir den Hexyl- und Octylalkohol auf bekannte Weise in Säuren, welche 1 Atom C mehr enthalten, übergeführt. Aus dem Octylalkohol wurde so eine Säure mit 9 Atomen Kohlenstoff erhalten, welche wir aus später anzuführenden Gründen als „Nonylsäure" bezeichnen wollen.

Nonylsäure, $C_9H_{18}O_2$.

Die Darstellung dieser Säure aus dem Octylalkohol gelingt ohne Schwierigkeit. Man verfährt am Besten in der folgenden Weise. Octyljodid, durch Einwirkung von Jod und rothem Phosphor auf Octylalkohol dargestellt, wird mit dem mehrfachen Volum Alkohol gemischt, am ungekehrten Kühler einige Tage mit überschüssigem Cyankalium gekocht. Ist die Umsetzung vollendet, so wird der Weingeist in gelinder Wärme abdestillirt, der Rückstand mit Wasser gemischt und das gebildete Octylcyanid mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt eine eigenthümlich riechende Flüssigkeit, die ohne weitere Reinigung mit alkoholischem Kali bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung gekocht wird. Die rücksändige Flüssigkeit wird dann zur Entfernung des Alkohols bis zur Trockne verdampft und das Kalisalz durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Der gröfste Theil der entstandenen Säure scheidet sich als Oelschicht ab und kann abgehoben werden, während ein kleiner Theil gelöst bleibt und zweckmäfsig durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen wird.

---

*) Diese Annalen **162**, 151.

) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **5, 384.

Die *Nonylsäure* bildet, über Chlorcalcium getrocknet und durch Destillation gereinigt, bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose ölige Flüssigkeit von schwachem Geruch, deren Siedepunkt unter 758,8 MM. Druck (auf 0° reducirt und Thermometer ganz im Dampf) bei 253 bis 254° liegt. Ihr spec. Gewicht beträgt 0,9065 bei 17,5°. In Wasser ist sie nur in geringer Menge löslich, mit Wasserdämpfen destillirt sie langsam über. In niederer Temperatur erstarrte die Säure zu einer blätterig-krystallinischen Masse, welche bei + 10° zu schmelzen begann. Da aber möglicherweise die nur durch Destillation gereinigte Säure kleine Verunreinigungen enthalten konnte, welche von Einflufs auf den Schmelzpunkt sein mufsten, so haben wir einen Theil derselben in das gut krystallisirende Barytsalz übergeführt und aus diesem wieder abgeschieden. Jetzt schmolz die Säure bei 12 bis 12,5° und erstarrte völlig bei 11,5°. Denselben Schmelz- und Erstarrungspunkt zeigte aber auch die oben erwähnte Säure, als sie bei starker Winterkälte wiederholt ausgeprefst wurde.

Bei der Verbrennung der Säure mit Kupferoxyd wurden folgende Resultate erhalten.

I. 0,1398 Grm. lieferten 0,3488 CO_2; die Wasserbestimmung verunglückte.

II. 0,1834 Grm. gaben 0,4586 CO_2 und 0,1886 H_2O.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	68,35	68,05	68,19
H	11,39	—	11,42.

Mit Basen bildet die Nonylsäure meistens gut charakterisirte Salze, die sich zum Theil aus Alkohol umkrystallisiren lassen.

Nonylsaures Kali, Natron und *Ammoniak* sind leicht löslich und bilden kleine perlmutterglänzende dünne Blättchen; das Kaliumsalz wird von heifsem Alkohol zersetzt, wahrschein-

lich entsteht saures Salz und freies Alkali; das Ammoniaksalz verliert beim Erwärmen seiner wässerigen Lösung Ammoniak.

Nonylsaurer Baryt $(C_9H_{17}O_2)_2Ba$. — Dieses Salz wurde durch Sättigen der Säure mit Barytwasser dargestellt. Es krystallisirt in schönen atlasglänzenden Blättchen; in kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich, etwas mehr in kochendem. Auch in heifsem Alkohol löst es sich und krystallisirt daraus beim Erkalten ähnlich wie aus heifsem Wasser. Es enthält kein Krystallwasser. Die Analyse ergab:

0,3671 Grm. Salz lieferten 0,1896 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Ba	30,38	30,37
$(C_9H_{17}O_2)_2$	—	—

Nonylsaurer Kalk $(C_9H_{17}O_2)_2Ca$. — Das dieser Formel entsprechende Salz erhält man durch Fällen von Chlorcalciumlösung mit einer concentrirten Lösung von nonylsaurem Ammon und Umkrystallisiren aus Alkohol. Es bildet dünne, schön atlasglänzende Blättchen.

0,2544 Grm. lieferten 0,0392 CaO.

	Berechnet	Gefunden
Ca	11,29	11,00
$(C_9H_{17}O_2)_2$	—	—

Verfährt man dagegen wie bei der Darstellung des Barytsalzes, sättigt die Nonylsäure mit Kalkwasser, entfernt den Ueberschufs des Kalks durch Einleiten von Kohlensäure und verdampft dann zur Krystallisation, so wird kein neutrales Salz abgeschieden; man erhält verschiedene basische Salze. Das zuerst herauskrystallisirende Salz bildete weifse feine Blättchen ohne Seideglanz; es enthielt 4,68 pC. Wasser und bei 180° getrocknet 50,55 pC. Calcium. Das Salz der zweiten Krystallisation, welches aus Blättchen von schwachem Seideglanz bestand, enthielt 3 pC. Wasser und im wasserfreien Zustande 23,99 pC. Calcium. Die dritte und vierte Krystallisation gab atlasglänzende Blättchen, welche sich in ihrem Calciumgehalt dem neutralen Salz

näherten. Ersteres enthielt getrocknet 12,79 pC. Calcium, das zweite 12,44 pC. Calcium und 4,68 pC. Wasser. Die jetzt noch restirende Mutterlauge wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand auf seinen Kalkgehalt untersucht; er enthielt etwas über 24 pC. Calcium.

Das erste Salz entspricht der Formel : $Ca(C_9H_{17}O_2)_2$ + 12 CaO + 3 H_2O, welche 5 pC. Krystallwasser und 50,68 pC. Ca verlangt.

Das zweite ist augenscheinlich ein Gemenge. Die Formel $Ca(C_9H_{17}O_2)_2$ + CaO verlangt 19,51 pC. Ca, die Formel $Ca(C_9H_{17}O_2)_2$ + 2 CaO fordert 25,8 pC. Ca, während 23,9 pC. gefunden wurden.

Die letzten Krystallisationen endlich nähern sich in ihrem Calciumgehalt so sehr dem neutralen Salz, dafs sie wohl aus diesem und etwas basischem Salz bestehen.

Nonylsaures Kupfer, $Cu(C_9H_{17}O_2)_2$. — Wurde durch Fällen einer Kupferlösung mit nonylsaurem Ammon und Umkrystallisiren des blaugrünen Niederschlages aus heifsem Alkohol dargestellt. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung scheidet es sich in dunkelgrünen Tröpfchen ab, welche zu Warzen erstarren. In Alkohol ist es ziemlich leicht löslich; bei 260° schmilzt es zu einer klaren dunkelgrünen Flüssigkeit.

0,225 Grm. Substanz gaben 0,0467 CuO.

	Berechnet	Gefunden
Cu	16,82	16,58
$(C_9H_{17}O_2)_2$	—	—

Nonylsaures Cadmium bildet, in derselben Weise wie das Kupfersalz dargestellt, kleine weifse glänzende Blättchen. In Alkohol ist es weniger löslich wie das Kupfersalz. Es schmilzt bei 96°, bleibt einmal geschmolzen lange Zeit flüssig und erstarrt endlich zu einer durchsichtigen strahligen Masse.

Nonylsaures Zink, $Zn(C_9H_{17}O_2)_2$. — Dasselbe gleicht dem Cadmiumsalz, es schmilzt bei 131 bis 132° und erstarrt gleich

wieder krystallinisch, in siedendem Alkohol ist es schwer löslich.

0,3202 Grm. gaben 0,066 ZnO.

	Berechnet	Gefunden
Zn	17,19	16,55
($C_9H_{17}O_2$)	—	—

Nonylsaures Blei. — Neutrales essigsaures Blei wird von nonylsaurem Ammon weifs gefällt; der Niederschlag ist aber kein neutrales Salz, wenigstens gaben Analysen des durch Auswaschen gereinigten Productes, sowie auch des durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhaltenen zu viel Blei. Der Schmelzpunkt liegt bei 91 bis 92°.

Nonylsaures Silber, $AgC_9H_{17}O_2$, bildet einen weifsen flockigen Niederschlag; in heifsem Wasser ist es sehr schwer löslich.

0,1124 Grm. hinterliefsen beim Glühen 0,0458 Ag.

	Berechnet	Gefunden
Ag	40,75	40,74
$C_9H_{17}O_2$	—	—

Nonylsäure-Methyläther, $C_9H_{17}O(CH_3)O$. — Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche bei 17,5° 0,8765 spec. Gewicht besitzt und unter dem auf 0° reducirten Druck von 756,83 MM. bei 213 bis 214° kocht (Thermometer ganz im Dampf). Dargestellt wurde der Aether durch Vermischen gleicher Volume Methylalkohol und Nonylsäure mit einem halben Volum Schwefelsäure und Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbade.

0,1800 Grm. lieferten mit Kupferoxyd verbrannt 0,4594 CO_2 und 0,1893 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	69,76	69,61
H	11,62	11,68.

Nonylsäure-Aethyläther, $C_9H_{17}O(C_2H_5)O$. — Wurde wie der Methyläther dargestellt, dem er auch in seinen Eigen-

schaften gleicht. Der Siedepunkt liegt bei 756,92 MM. Druck (auf 0° reducirt; Thermometer im Dampf) bei 227 bis 228°; das spec. Gewicht ist 0,8655 bei 17,5°.

0,2358 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,6572 CO_2 und 0,2720 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	70,96	70,62
H	11,82	11,90.

Die Constitution der *Nonylsäure* mufs natürlich derjenigen des Octylalkohols, aus welchem sie dargestellt worden ist, entsprechen; an Stelle des Hydroxyls ist die Gruppe COOH getreten. Für den Octylalkohol hat nun der Eine von uns *), den Ansichten Schorlemmer's **) über die Kohlenwasserstoffe der Methanreihe folgend, früher die Formel

$$\left.\begin{matrix}CH_2\\OH\end{matrix}\right\}CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$$

aufgestellt. Die mehr als wahrscheinliche Identität des aus Octylalkohol dargestellten Kohlenwasserstoffs mit dem Octan, welches Schorlemmer aus Ricinus-Octylalkohol erhalten hatte, und für welches er die Structurformel:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$$

annahm, mufste nothwendig zu dieser Ansicht führen. Allein schon damals wurde auf einige Punkte aufmerksam gemacht, welche nicht für eine allgemeine Gültigkeit der von Schorlemmer aufgestellten Regeln sprechen. Letzterer hat seitdem seine Arbeiten über diesen Gegenstand fortgesetzt; er hat in Folge dessen seine frühere Ansicht fallen gelassen und hält jetzt das erwähnte Octan für das normale ***). Wir

---

*) Diese Annalen **152**, 17.

) Daselbst **147, 214 und 222.

***) Daselbst **161**, 281.

sind; wenigstens für den aus dem natürlich vorkommenden Octylalkohol dargestellten Kohlenwasserstoff ganz derselben Meinung; der hohe Siedepunkt des Octylalkohols läfst es sehr wahrscheinlich erscheinen, dafs die Kohlenstoffatome in ihm eine fortlaufende Kette bilden. Wird dieses als richtig angenommen, so mufs man die aus dem Octylalkohol durch Oxydation dargestellte Octylsäure und die auf oben angegebene Weise erhaltene Nonylsäure ebenfalls den normalen Verbindungen zuzählen.

Sehr auffällig ist unter diesen Umständen der niedere Schmelzpunkt der Nonylsäure und ihrer Salze gegenüber dem Schmelzpunkt der Octylsäure und deren Verbindungen. Die Nonylsäure schmilzt bei 12 bis 12,5°, die um 1 C ärmere Octylsäure unter denselben Bedingungen zwischen 15 und 16°, die Caprinsäure, welche 10 C-Atome enthält, nach verschiedenen Angaben bei 30°.

Möglicherweise liegen hier bestimmte Gesetzmäfsigkeiten vor, so zwar, dafs die Säuren mit paaren Kohlenstoffatomen stets einen verhältnifsmäfsig höheren Schmelzpunkt besitzen, wie die mit unpaaren Atomen.

Augenblicklich läfst sich jedoch in dieser Richtung mit Sicherheit Nichts feststellen; die höheren Glieder der Reihe sind noch zu wenig untersucht, und bestimmte Regeln über Schmelzpunktsdifferenzen sind noch nicht aufgefunden worden.

Aehnlichen Verhältnissen begegnet man, wenn der Siedepunkt der Nonylsäure in Betracht gezogen und mit den Siedepunkten nahe stehender Fettsäuren verglichen wird; auch hier finden Unregelmäfsigkeiten statt, deren Aufklärung späteren Versuchen vorbehalten bleiben mufs. Wie es scheint, sinkt die Siedepunktsdifferenz zwischen den einzelnen Gliedern mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt, ähnlich wie es Schor-

lemmer, für die gesättigten Kohlenwasserstoffe beobachtet hat *).

Die nachstehende Tabelle, welche die Siedepunkte der Säuren, deren Constitution vorläufig als normal angesehen werden kann und die Siedepunkte der Aethyläther derselben enthält, läfst dieses deutlich erkennen.

Säuren	Siedepunkt derselben	Siedepunkt der Aethyläther
Essigsäure . . .	118° (Linnemann)	77° (Linnemann)
Propionsäure . .	140,6° (Linnemann)	98,8° (Linnemann)
Buttersäure . . .	162,3° (Linnemann)	121° (Linnemann)
Valeriansäure . .	184° (Lieben und Rossi)	Fehlt
Capronsäure . .	204,5 bis 205° (Lieben u. Rossi)	166,5 bis 167,5° (Franchimont und Zincke)
Heptylsäure (Oenanthylsäure)	219 bis 222° (Schorlemmer) 223 bis 224° (Franchimont)	187 bis 188° (Franchimont)
Octylsäure **) . .	237 bis 239°? (Zincke)	207 bis 208° (Zincke)
Nonylsäure . . .	253 bis 254° (Zincke und Franchimont)	227 bis 228° (Franchimont und Zincke)
Caprinsäure ***) .	273 bis 275°? (Grimm)	243°? (Fischer)

Natürlich kann von einer Vergleichung der Siedepunkte nur bis zu einem gewissen Grade die Rede sein, da die An-

*) Diese Annalen **161**, 263; vgl. auch Linnemann, daselbst **162**, 39.

**) Gefunden wurde 232 bis 234°, wobei aber nur die Thermometerkugel im Dampf; der Siedepunkt des Aethers ist mit dem Thermometer im Dampf bestimmt.

***) Grimm giebt 268 bis 270° an, wahrscheinlich war aber nur die Thermometerkugel im Dampf; das Gleiche wird bei dem von Fischer bestimmten Siedepunkt des Aethers der Fall sein.

gaben von verschiedenen Beobachtern herrühren und die Versuche daher nicht immer unter gleichen Bedingungen angestellt sein werden; die Siedepunkte der Octylsäure und Caprinsäure bedürfen jedenfalls einer erneuten Bestimmung. Die Siedepunkte der Aethyläther von Capronsäure, Heptylsäure, Octylsäure und Nonylsäure sind mit demselben Thermometer und bei nahezu gleichem Druck ermittelt worden. Die Differenz zwischen den beiden ersten beträgt 21,5°, zwischen den übrigen 20°.

Die Nonylsäure ist nicht die erste Fettsäure mit 9 Kohlenstoffatomen, welche dargestellt worden ist; es liegen bereits verschiedene Angaben über derartige Säuren vor. Redtenbacher war der Erste, welcher eine solche Säure erhielt *); er stellte sie durch Oxydation der Oelsäure und Choloïdinsäure mit Salpetersäure dar und bezeichnete sie als Pelargonsäure. Dieser Name wurde gewählt, weil Plefs zu gleicher Zeit mit Redtenbacher aus dem Kraut von Pelargonium roseum durch Destillation mit Wasser ein saures Destillat erhalten hatte, aus dem ein Silbersalz dargestellt wurde, welches der Formel $C_9H_{17}AgO_2$ entsprach, und dessen Säure Redtenbacher natürlich für identisch mit der von ihm gewonnenen hielt. Somit scheint eine Säure aus Pelargonium roseum im freien Zustande bis jetzt noch nicht dargestellt worden zu sein, doch kann auf ihr Vorhandensein mit einiger Wahrscheinlichkeit aus der Analyse des Silbersalzes geschlossen werden und aus diesem Grunde haben wir unsere Säure vorläufig nicht als Pelargonsäure bezeichnet, da dieser Name der im Pelargonium vorkommenden Säure reservirt bleiben mufs und möglicherweise beide Säuren nicht identisch sind.

---

*) Diese Annalen 59, 52.

Später haben dann Gehrhardt *) und Cahours **) durch Oxydation des Rautenöls eine Fettsäure mit 9 Kohlenstoffatomen erhalten und in neuerer Zeit sind die Versuche der letzteren Chemiker von Gieseke ***) wiederholt und im Wesentlichen bestätigt worden. Die genannten Forscher bezeichnen die aus Rautenöl erhaltene Säure ebenfalls als Pelargonsäure; sie scheint, soweit überhaupt Vergleichung möglich ist, mit der unserigen identisch zu sein.

Cahours, welcher die Säure ziemlich ausführlich untersuchte, hat dieselbe anscheinend nicht in völlig reinem Zustande unter Händen gehabt. Den Siedepunkt der Säure giebt er zu 260° an und bemerkt dabei, sie siede constant und ohne Zersetzung, wenn die Destillation in einer Atmosphäre von Kohlensäure vorgenommen werde. Für den Aethyläther giebt Cahours den Siedepunkt 216 bis 218° und das spec. Gewicht 0,86 an.

Gehrhardt beobachtete zuerst das Festwerden der Säure in niederer Temperatur, den Schmelzpunkt giebt er zu etwa 10° an. Das Kupfersalz soll sich nach ihm beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in grüne, hernach erstarrenden Tröpfchen ausscheiden und bei 100° noch 1 Mol. Krystallwasser zurückhalten.

Die von Gieseke gemachten Beobachtungen stimmen bis auf den Schmelzpunkt, welcher bei + 7° liegen soll, recht gut mit den unserigen überein. Den uncorrigirten Siedepunkt der Säure giebt Gieseke zu 248 bis 250° an; den Schmelzpunkt des Kupfersalzes fand er bei 258°; das Baryumsalz ist nach seinen Beobachtungen ebenfalls wasserfrei.

---

*) Diese Annalen **67**, 245.

) Lond. Chem. S. Qu. J. **3, 240; diese Annalen **80**, 290; Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1850, 401.

***) Zeitschrift für Chemie 1870, 428.

Auch die von Redtenbacher auf oben angegebene Weise erhaltene Säure kann identisch mit den übrigen Säuren sein, wenigstens stimmen die Eigenschaften des Barytsalzes, der einzigen Verbindung, welche er dargestellt hat, mit den Eigenschaften der Barytsalze der anderen Säuren überein.

Es ist demnach nicht unmöglich, dafs zur Zeit nur eine Fettsäure mit 9 Kohlenstoffatomen bekannt ist, wenigstens darf wohl bis auf Weiteres die durch Oxydation des Rautenöls erhaltene Säure für identisch gehalten werden mit der aus Octylalkohol dargestellten. Das im Rautenöl enthaltene Alkoholradical mit 9 Kohlenstoffatomen hat dann dieselbe Structur, wie der aus Heracleumfrüchten dargestellte Octylalkohol, und auch die im Weinfuselöl vorkommende Caprinsäure mufs eine entsprechende Constitution besitzen, denn nach den Versuchen von Gorup-Besanez und Grimm *) ist das aus dieser Säure dargestellte Nonylmethylketon identisch mit dem im Rautenöl enthaltenen Keton.

Mit völliger Sicherheit können wir diese Fragen aber erst entscheiden, wenn wir selbst aus Rautenöl Nonylsäure dargestellt und genau mit der unserigen verglichen haben werden. Es lag dieses von Anfang an im Plane, allein es war bis jetzt unmöglich ein brauchbares Rautenöl zu erhalten, und müssen wir die diesjährige Erndte abwarten, um nach dieser Richtung hin unsere Arbeit vollenden zu können.

---

*) Diese Annalen **157**, 275.

Register

über

Band **161**, **162**, **163** und **164** (der neuen Reihe Band **85**, **86**, **87** und **88**) und Supplementband **8**, Heft 3.

Sachregister.

A.

Abietinsäure, untersucht von Maly **161**, 115.
Acenaphten : Dampfdichte bestimmt von Graebe **163**, 363.
Aceton : über Bildung desselben aus einfach-gebromtem normalem Propylbromür, von Linnemann **161**, 42, aus Monobrompropylen 61, aus Propylendichlorid 64, aus Methylchloracetol 68; über einige Cyanderivate desselben, von Urech **164**, 255, Einwirkung wasserfreier Blausäure 256, Einwirkung nascenter Blausäure, Darstellung von Acetonsäure, Diacetonocyanhydrin 258, Einwirkung von Kaliumcyanür, Kaliumcyanat und Salzsäure, Acetonylharnstoff 264.
Acetonsäure, Darstellung, von Urech **164**, 258.
Acetonyluraminsäure, untersucht von Urech **164**, 274.
Acetonylharnstoff, untersucht von Urech **164**, 264, Verbindung mit salpetersaurem Silber 267, Spaltung durch Säuren, α-Amidoisobuttersäure 268, Synthese aus α-Amidoisobuttersäure und Cyansäure 274.
Acraldehyd, über dessen Identität mit Crotonaldehyd, von Kekulé **162**, 93, 142.
Acridin, über dessen Dampfdichte und die Zusammensetzung seiner Salze, von Graebe **163**, 366.
Acroleïn, salzsaures, wahrscheinlich identisch mit Chlorpropionsäurealdehyd, von Kekulé **162**, 102.
Acrylsäure : vorläufige Mittheilung über die durch Vereinigung von Acrylsäure mit Wasserstoffsäuren entstehenden Säuren, von Linnemann **163**, 95; vorläufige

Mittheilung über Eigenschaften und Zusammensetzung ihrer Salze, das Product ihrer freiwilligen Umsetzung (Paradipimalsäure) und ihre Amidosäure (Dilactamidsäure), von Linnemann **163**, 369.

Adipinsäure, durch Oxydation aus Phoron erhalten von Kachler **164**, 83, aus Camphren 86.

Aesculetin : Verhalten gegen Acetylchlorür und Acetanhydrid, untersucht von Schiff **161**, 79, gegen Anilin 80, Constitution 82, Verwandlung in Paraaesculetin 83.

Aesculin : zur Constitution desselben, von Schiff **161**, 71, Spaltung in Aesculetin und Zucker quantitativ verfolgt 72, Verhalten gegen Acetylchlorür und Acetanhydrid 73, gegen Benzoylchlorür 75, gegen Anilin 76.

Aether : Versuche über Alkoholbildung aus Aether und Aetherbildung aus Alkohol unter dem Einfluſs verdünnter Schwefelsäure und höherer Temperaturen, von Erlenmeyer **163**, 373, über Bildung des Aethers aus Alkohol unter dem Einfluſs von Schwefelsäureäthylester und von Aethylschwefelsäure 377.

Aethylen, über die Einwirkung von Chromsäure auf dasselbe, von Ludwig **162**, 52.

Aethylmercaptan : Reaction mit Eisenchlorid, von Rathke **161**, 148.

Aethylmethylcarbinol, über dessen Bildung aus einfach-gebromtem normalem Butylbromür, von Linnemann **162**, 1.

Aethylphenylketon, untersucht von Popoff **161**, 296.

Aethylpropylketon, untersucht von Popoff **161**, 289.

Aethylschwefelsäure, Verhalten gegen Alkohol, untersucht von Erlenmeyer **163**, 381, Verhalten des Barytsalzes beim Trocknen und beim Kochen mit Wasser 385.

Aethylverbindungen, über sauerstoffhaltige, von Erlenmeyer **163**, 373.

Aethylvinylbromür, wahrscheinlich identisch mit einfach-gebromtem Butylbromür, Linnemann **161**, 200.

Aldehyd : über einige Condensationsproducte desselben, von Kekulé **162**, 77, I. Theoretische Betrachtungen und historische Notizen über die Constitution des Benzols 77, II. Condensation unter Wasseraustritt durch Einwirkung von Chlorwasserstoff oder Chlorzink 92, Acraldehyd 93, Crotonaldehyd 96, Chlorbuttersäurealdehyd 100, chlorhaltiges Condensationsproduct $C_{10}H_{18}Cl_2O_3$ 102, Verhalten des Aldehyds zu Salzsäure 103, höhere Condensationsproducte 105, Versuche mit anderen Aldehyden 107, über die Wirkung wasserentziehender Substanzen 107, Crotonsäure 111; über die polymeren Modificationen des Aldehyds und das sogenannte Chloraceten von Kekulé und Zincke **162**, 125, Verhalten gegen Chlorkohlenoxyd 131, gegen Säuren 136, polymere Modificationen 141, Paraldehyd 143, Metaldehyd 145; über einige Condensationsproducte des Aldehyds von Kekulé : IV. Condensation von Aldehyd unter Wasserstoffaufnahme, Butylenglycol **162**, 309; Abscheidung von Aldehyd aus dem Phlegma der Branntweinbrennereien von Pierre und Puchot **163**, 258, Verhalten gegen Alkohol 260.

Aldehyddisulfons. Kali $CH(SO_3K)_2$. COH, untersucht von Rathke **161**, 158, Verbindung mit saurem schwefligsaurem Kali 155.

Alizarin : über dessen Bildung direct aus Anthrachinon durch Schmelzen mit Kali, von Wartha **161**, 305.

Alkohol : über ein neues Reagens auf denselben, von Berthelot **162**, 192; Versuche über Alkoholbildung aus Aether und Aether-

— bildung aus Alkohol unter dem Einfluss verdünnter Schwefelsäure und höherer Temperaturen, von Erlenmeyer **162**, 373, Bildung von Aether aus Alkohol unter dem Einfluſs von Schwefelsäureäthylester und von Aethylschwefelsäure 377.

Alkohole : über die Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern (IX. Abhandlung), von Linnemann **161**, 15; die Oxydation der Ketone als Mittel zur Bestimmung der Constitution der Alkohole, von Popoff **162**, 151; Untersuchung über die Gährungsalkohole, von Pierre und Puchot **162**, 253; über die gemeinsame Destillation von Wasser und gewissen darin unlöslichen Alkoholen, von Pierre und Puchot **162**, 293.

Allylamin, über dessen Verbindung mit Brom, vorläufige Mittheilung von Linnemann **162**, 370.

Allylsulfonsäure, über dieselbe und einige ihrer Salze, von Rad **161**, 218.

Ameisensäure, Reduction zu Formaldehyd und Methylalkohol, von Linnemann und Zotta **161**, 15; im Johannisbrot nachgewiesen von Grünzweig **162**, 219.

Ameisensäureester vgl. bei den betreffenden Alkoholradicalen.

Amidocamphersäure, untersucht von Wreden **163**, 339.

α-Amidoisobuttersäure, aus Acetonylharnstoff, untersucht von Urech **164**, 271; Zersetzung durch salpetrige Säure, Acetonsäure 273.

Amidomesitylensulfosäure, untersucht von Rose **164**, 70.

Ampelopsis hederacea, über die chemischen Bestandtheile ihrer Blätter von Gorup-Besanez **161**, 225.

Amyl, buttersaures aus Gährungsalkohol, Pierre und Puchot **162**, 288.

Amyl, valeriansaures aus Gährungsalkohol, Pierre und Puchot **163**, 289.

Amylaldehyd aus Gährungsalkohol, Pierre und Puchot **163**, 286.

Amylalkohol : über die Constitution des Gährungsamylalkohols von Popoff **162**, 152, aus Fuselöl, Pierre und Puchot **163**, 286, Verhalten bei der Destillation mit Wasser 293.

Amylen, über ein neues isomeres, von Ermolaiew **162**, 189.

Amyljodür, tertiäres aus Dimethyläthylcarbinol, untersucht von Ermolaiew **162**, 190.

Amylwasserstoff, normaler, untersucht von Schorlemmer **161**, 268.

Analyse : Beiträge zur Gasanalyse, von Ludwig **162**, 53.

Anthracen : über Bildung desselben durch Zersetzung von Rufiopin mit glühendem Zinkstaub, von Liebermann und Chojnacki **162**, 325.

Anthrachinon : über die directe Oxydation desselben durch Kalihydrat, von Wartha **161**, 305; Dampfdichte, bestimmt von Graebe **163**, 361.

Anthrachryson ($C_{14}H_8O_6$), chinonartiger Körper aus Dioxybenzoësäure, untersucht von Barth und Senhofer **164**, 113.

Anthranilsäure, durch Reduction von Metanitrobenzoësäure erhalten von Beilstein und Kuhlberg **163**, 138.

Aschenanalysen : der Blätter des wilden Weins (Ampelopsis hederacea), von Gorup-Besanez **161**, 227 und 230, des Hundebluts, von Jarisch **163**, 236.

Ausdehnung : über Dichte und Ausdehnung einiger Lösungen, von Marignac Suppl. **8**, 364, Schwefelsäure 370, Mischungen von Schwefelsäure und Wasser 371, schwefelsaures Natron 374, saures schwefelsaures Natron 379, Chlorwasserstoff 380, Chlornatrium 382, Zucker 384; Vergleichung der Ausdehnung der Bromüre der Alkoholradicale für

gleichweit von den Siedepunkten abstehende Temperaturen, von Pierre und Puchot 162, 279.

B.

Benzamid, Schmelzpunkt bestimmt von Sintenis 161, 332.
Benzhydrylbenzoësäure, untersucht von Zincke 161, 102.
Benzhydroxamsäure (Benzhydroxylamin), untersucht von Lossen 161, 352; Krystallform bestimmt von Klein 161, 363.
Benzilsäure, untersucht von Zincke 161, 111.
Benzoësäure, durch Oxydation von Benzyltoluol erhalten von Zincke 161, 113; im Johannisbrot nachgewiesen von Grünzweig 162, 225; über die Einwirkung von schmelzendem Kali auf dieselbe, von Barth 164, 138.
Benzol: theoretische Betrachtungen und historische Notizen über die Constitution desselben, von Kekulé 162, 77; Beiträge zur Kenntniſs der dreifach-substituirten Benzole, von Ascher 161, 1.
Benzoylbenzoësäure, Oxydationsproduct des Benzyltoluols, untersucht von Zincke 161, 98.
Benzyläthyläther vgl. Benzyläther.
Benzyläther, Beiträge zur Kenntniſs derselben, von Sintenis 161, 329, Verhalten gegen Chlor 331, gegen Brom und Salpetersäure 336, gegen Wasserstoffsäuren 342.
Benzylalkohol, über dessen Vorkommen im flüssigen Storax, von Laubenheimer 164, 289.
Benzylbenzoësäure, untersucht von Zincke 161, 105.
Benzylchlorid, Einwirkung auf Toluol bei Gegenwart von Zinkstaub, untersucht von Zincke 161, 93.
Benzylmethyläther, Einwirkung von Chlor auf denselben, untersucht von Sintenis 161, 334.
Benzylmonobromphenyläther, untersucht von Sintenis 161, 343.
Benzylmonochlorphenyläther, untersucht von Sintenis 161, 345.
Benzylphenyläther, untersucht von Sintenis 161, 337.
Benzyltoluol, untersucht von Zincke 161, 93, Oxydationsproducte desselben 98 und 112.
Bernsteinsäure, über Amide und Anilide derselben, deren Eigenschaften und gegenseitige Beziehungen, von Menschutkin 162, 165.
Bilirubin: über die künstliche Umwandlung desselben in Harnfarbstoff, von Maly 161, 368 und 163, 77.
Biliverdin: Verhalten gegen Natriumamalgam und Wasser, von Maly 161, 370.
Binitroamidokresol, untersucht von Liebermann und Dorp 163, 104.
Binitronaphtalin, über die Umwandlung desselben in Naphtazarin, von Liebermann 162, 329.
Bi-Verbindungen vgl. auch Di-Verbindungen.
Blausäure: über die Einwirkung derselben auf Aceton, von Urech 164, 256.
Blut: über die anorganischen Bestandtheile des Hundeblutes, von Jarisch 163, 236.
Bor: über Oxychloride desselben, von Troost und Hautefeuille 163, 152.
Borneen ($C_{10}H_{16}$), untersucht von Kachler 164, 76.
Borneol (Camphol), untersucht von Kachler 164, 75.
Brenzcatechin, in den Blättern des wilden Weins nachgewiesen von Gorup-Besanez 161, 228.
Brenzschleimsäure, über die Verschiedenheit der aus Fucusol und aus Furfurol entstehenden Brenzschleimsäuren, von Stenhouse 163, 186.
Brom, spec. Wärme desselben und seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff, bestimmt von Marignac Suppl. 8, 358.

Brombenzoësäure: über die Bildung von Salicylsäure aus derselben von Hübner 162, 71, von Barth 164, 144.

Brombutyl vgl. Butylbromür.

Bromcamphersäureanhydrid, untersucht von Wreden 163, 330.

Brommesitylensulfosäure, untersucht von Rose 164, 56 und 63.

Bromnitroresorcin, untersucht von Weselsky 164, 7.

Bromorcin, untersucht von Stenhouse 163, 179.

Brompropyl vgl. Propylbromür.

Bromresorcin, untersucht von Stenhouse 163, 183.

Bromwasserstoff: über Darstellung von Bromwasserstoffgas, von Linnemann 161, 198 Anmerkung.

Bronze, über die Veränderung einer solchen durch langes Liegen in der Erde, von Priwoznik 163, 371.

Buttersäure, Synthese der normalen, von Linnemann und Zotta 161, 175; Reduction der normalen zu Butyraldehyd und Butylalkohol, von Linnemann 161, 186; über Buttersäuren verschiedenen Ursprungs, von Grünzweig 163, 193, Normalbuttersäure 200, Isobuttersäure 208, charakteristische Merkmale der Normal- und Isobuttersäure tabellarisch zusammengestellt 214, Buttersäure aus Kuhbutter 215, aus Coniin 217, aus Johannisbrot 219.

Buttersäureanhydrid: Reduction desselben zu Butylalkohol, von Linnemann 161, 178, Darstellung 179.

Buttersäureester vgl. bei den betreffenden Alkoholradicalen.

Butylen: über die Butylene und deren Bromverbindungen aus den verschiedenen Butylalkoholen, von Linnemann 161, 200.

Butylenglycol, aus Acetaldehyd, untersucht von Kekulé 162, 310.

Butylenhydrat vgl. Aethylmethylcarbinol.

Butyl(normal)alkohol, Synthese von Linnemann 161, 178, durch Reduction des Buttersäureanhydrids 178, durch Reduction eines Gemenges von Chlorbutyryl und Buttersäure 184, durch trockne Destillation eines Gemenges von buttersaurem und ameisensaurem Kalk und Reduction des Butyraldehyds 186; Eigenschaften des reinen 191; über die Verwandlung des normalen Butylalkohols in Butylenhydrat oder Aethylmethylcarbinol, von Linnemann 162, 1; Umwandlung von normalem Butylalkohol in Isobutyl- oder Gährungsbutylalkohol, von Linnemann und Zotta 162, 3; über das Verhalten bei der Destillation mit Wasser, von Pierre und Puchot 163, 294.

Butyl(normal)amin, Darstellung desselben aus Butyronitril, von Linnemann und Zotta 162, 3, Eigenschaften 4, Umwandlung in Isobutylalkohol 5.

Butyl(normal), benzoësaures, von Linnemann 161, 192.

Butyl(normal)bromür, von Linnemann 161, 198, einfach-gebromtes 199.

Butyl(normal), buttersaures, von Linnemann 161, 195.

Butyl(normal)chlorür, von Linnemann 161, 197.

Butyl(normal), essigsaures, von Linnemann 161, 193.

Butyl(normal)jodür, von Linnemann 161, 196.

Butyl(normal), propionsaures, von Linnemann 161, 194.

Butylverbindungen vgl. auch Isobutylverbindungen.

Butyraldehyd, Darstellung durch Destillation von buttersaurem mit ameisensaurem Kalk und Reduction desselben zu Butylalkohol, von Linnemann 161, 186.

Butyron: über einige Derivate desselben, von Kurtz 161, 205; Einwirkung von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure auf dasselbe 207, Einwirkung von Salpetersäure 208, von nascentem

Wasserstoff 212, von Chlor und Phosphorchlorid 216.
Butyronitril : Darstellung und Ueberführung in Butylamin, von Linnemann und Zotta 162, 3.
Butyronpinakon, untersucht von Kurtz 161, 215.
Butyrylchlorür : Darstellung desselben von Linnemann 161, 179.

C.

Camphansäure vgl. Oxycamphersäureanhydrid.
Campher : Studien über die Verbindungen aus der Camphergruppe, von Kachler, II. Abtheilung 162, 259, III. Abtheilung 164, 75; über die Bildung einer neuen Nitrosäure aus demselben, von Kullhem 163, 231.
Camphersäure, über Bildung derselben durch Oxydation von Campholsäure, von Kachler 162, 262, 265; Untersuchung über dieselbe von Wreden 163, 323, I. über Bereitung, Basicität und eine neue isomere Modification, die Mesocamphersäure 323, II. über Substitutionsproducte des Camphersäureanhydrids und die Amidocamphersäure 330.
Camphinsäure ist nur unreine Campholsäure, Kachler 162, 267.
Campholen, über Bildung desselben durch trockene Destillation campholsaurer Salze, von Kachler 162, 266.
Campholon, über dessen Identität mit Campholen, von Kachler 162, 266.
Campholsäure, untersucht von Kachler 162, 259.
Camphoronsäure, über Bildung derselben durch Oxydation von Campholsäure mit Salpetersäure, von Kachler 162, 262.
Camphren : Oxydationsproducte desselben untersucht von Kachler 164, 84, ist wahrscheinlich nur ein mit Cymol verunreinigtes Phoron 90.
Camphrensäure vgl. Insolinsäure.
Capronsäure, aus Hexylwasserstoff, untersucht von Schorlemmer 161, 274; über deren Vorkommen im Johannisbrot, von Grünzweig 162, 224; durch Oxydation des Hexylalkohols aus Heracleumöl erhaltene, untersucht von Franchimont und Zincke 163, 199, durch Gährung erhaltene und aus Gährungsamylalkohol dargestellte 208.
Carbazol : Untersuchung über dasselbe von Graebe und Glaser 163, 343, Pikrinsäureverbindung 349, Acetylcarbazol 350, Carbazolin 352, Hydrocarbazol 358.
Carbazolin vgl. Carbazol.
Chlor : über eine neue Methode der Chlorbereitung, von Deacon 162, 343.
Chloraceten : über das sogenannte Chloraceten und die polymeren Modificationen des Aldehyds, von Kekulé und Zincke 162, 125.
Chloraldehyd (Aldehyd der Monochloressigsäure), über dessen Bildung aus Bichloräther, von Abeljanz 164, 215 und 225.
Chloralhydrat, Einwirkung von schwefligsaurem Kali auf dasselbe, untersucht von Rathke 161, 154.
Chlorbenzyläther, Verhalten gegen Chlor, untersucht von Sintenis 161, 335.
Chlorbuttersäurealdehyd, Product der Vereinigung von Crotonaldehyd mit Salzsäure, untersucht von Kekulé 162, 100.
Chlorbutyl vgl. Butylchlorür.
Chlorjod (Einfach-), Darstellung nach Linnemann 161, 38.
Chlornatrium : spec. Wärme seiner wässerigen Lösungen, bestimmt von Marignac Suppl. 8, 354, Dichte und Ausdehnung seiner wässerigen Lösungen 382.
Chloroform : zur Geschichte der Entdeckung desselben, von Liebig 162, 161.

Chlororcin, untersucht von Stenhouse **163**, 175.
Chlorpikrin, Einwirkung von schwefligsaurem Kali auf dasselbe, untersucht von Rathke **161**, 153.
Chlorpropyl vgl. Propylchlorür.
Chlorresorcin, untersucht von Stenhouse **163**, 182.
Chlorsilicium vgl. Siliciumchlorid.
Chlorwasserstoff : spec. Wärme wässeriger Lösungen bestimmt von Marignac Suppl. **8**, 341, 353, Dichte und Ausdehnung wässeriger Lösungen 380.
Choletelin : über die Verschiedenheit des Endproductes der Einwirkung salpetriger Säure auf Gallenfarbstoff von Hydrobilirubin, von Maly **161**, 370 und **163**, 94.
Cholepyrrhin vgl. Bilirubin.
Chromsäure : über deren Einwirkung auf Kohlenoxyd, Wasserstoff, Grubengas und Aethylen, von Ludwig **162**, 47.
Chrysanissäure : Untersuchung über dieselbe, von Salkowski **163**, 1, Darstellung 6, Eigenschaften und Verbindungen 9, Einwirkung von Zinn und Salzsäure, Triamidobenzoësäure, Triamidobenzol 12, von Salzsäure, Trichlorbenzoësäure 27, von salpetriger Säure, Dinitroparaoxybenzoësäure 34, von Alkalien 51, von Salpetersäure 53, von Schwefelsäure 54, von Cyankalium 54, Rückbildung der Chrysanissäure, Bildung bei ihrer Darstellung, Dinitroanissäure 55, Constitution der Chrysanissäure und Isomere 60.
Chrysen, über die Dampfdichte desselben, von Graebe **163**, 368.
Coccinin, untersucht von Liebermann und Dorp **163**, 118.
Cochenille, Beiträge zur Kenntniſs des Farbstoffs derselben, von Liebermann und Dorp **163**, 97.
Codamin, untersucht von Hesse Suppl. **8**, 280.
Codeïn, über dessen Reaction mit Eisenoxyd haltender Schwefelsäure, von Hesse Suppl. **8**, 266.
Colophonium : über die Säuren desselben (Abietin- und Sylvinsäure), von Maly **161**, 115.
Coniin : über die durch Oxydation desselben entstehende Buttersäure, von Grünzweig **162**, 217.
Crotonaldehyd, Condensationsproduct des Acetaldehyds, untersucht von Kekulé **162**, 96; Bildung bei Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Acetaldehyd, von Kekulé und Zincke **162**, 139; Oxydationsproducte desselben, untersucht von Kekulé **162**, 313.
Crotonchloral, Verhalten gegen nascenten Wasserstoff, untersucht von Sarnow **164**, 108.
Crotonsäure, durch Oxydation des Crotonaldehyds aus Acetaldehyd entstandene, untersucht von Kekulé **162**, 111, Krystallform nach vom Rath 112, Verhalten gegen schmelzendes Kalihydrat 113, Identität der Crotonsäure aus Aldehyd, aus Allylcyanid und aus Senföl 115, Verhalten der Säure aus Allylcyanid gegen schmelzendes Kali 120, über Crotonsäuren verschiedenen Ursprungs 122; Oxydationsproducte derselben, untersucht von Kekulé **162**, 315; aus Crotonchloral erhaltene, untersucht von Sarnow **164**, 97.
Crotonylenchlorid, Product der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Crotonaldehyd, untersucht von Kekulé **162**, 98.
Cryptopin, untersucht von Hesse Suppl. **8**, 299.
Cymol, über dessen Darstellung aus Campher, von Dittmar und Kekulé **162**, 339, Bildung von Essigsäure bei Oxydation desselben, Constitution des Camphercymols 341.

D.

Dampfdichte : über die Dampfdichten einiger hochsiedender aro-

matischer Verbindungen, von Graebe **163**, 361.

Daphnetin, über dessen Zusammenhang mit Aesculetin, von Schiff **161**, 88.

Destillation: einige Bemerkungen über die gemeinsame Destillation von Wasser und gewissen darin unlöslichen Alkoholen, von Pierre und Puchot **163**, 293.

Dextronsäure, durch successive Einwirkung von wässerigem Brom und Silberoxyd auf Dextrin erhalten, untersucht von Habermann **162**, 297.

Diacetoncyanhydrin, untersucht von Urech **164**, 259, Verbindung mit Chlorcalcium 262.

Diäthoxyldiäthsulfylpyrosulfophosphorsäureäther, $P_2S_2(OC_2H_5)_2(SC_2H_5)_2$, untersucht von Michaelis **164**, 33.

Diäthyldioxybenzoësäure, untersucht von Barth und Senhofer **164**, 121.

Diäthylketon, untersucht von Popoff **161**, 286.

Diäthylresorcin, Verhalten gegen Kali und Jodwasserstoff, untersucht von Barth und Senhofer **164**, 122.

Dianiläsculetin, untersucht von Schiff **161**, 81, 85.

Diazoresorcin, Product der Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcin, untersucht von Weselsky **162**, 274, Verhalten gegen Acetylchlorid 288.

Diazoresorufin, Zersetzungsproduct des Diazoresorcins, untersucht von Weselsky **162**, 278, chlorhaltiges Acetylderivat desselben 288.

Diazotoluolsulfosäure, aus festem Nitrotoluol, untersucht von Ascher **161**, 8.

Dibenzhydroxamsäure (Dibenzhydroxylamin), untersucht von Lossen **161**, 357; Krystallform, bestimmt von Klein **161**, 364.

Dibrombenzolsulfosäure, Versuch zur Ueberführung in eine Tricarbonsäure, von Ascher **161**, 4.

Dibrombenzol: über die Einwirkung von Natrium auf krystallinisches oder α-Dibrombenzol, von Riese **164**, 161; flüssiges oder (-β), untersucht von Riese **164**, 176, einfach nitrirtes 179.

Dibromcapronsäure, aus Hydrosorbinsäure, untersucht von Fittig und Barringer **161**, 314.

Dibutyl vgl. Octylwasserstoff.

Dichlorformensulfonsaures (dichlormethylensulfonsaures) Kali, Bildung aus trichlormethylschwefligsaurem Kali, von Rathke **161**, 150, aus trichlorformensulfonsaurem Kali 151.

Dichte: über Dichte und Ausdehnung einiger Lösungen, von Marignac Suppl. **8**, 364, Schwefelsäurehydrat 370, Mischungen von Schwefelsäure und Wasser 371, schwefelsaures Natron 374, saures schwefelsaures Natron 379, Chlorwasserstoff 380, Chlornatrium 382, Zucker 384.

Dicyanessigsäure, Untersuchung über dieselbe, von Amato **162**, 389.

Dihexyl aus Mannit, untersucht von Schorlemmer **161**, 277, aus Oenanthylsäure durch Electrolyse 280.

Dihydrotetraazoresorcin, salpetersaures, untersucht von Weselsky **163**, 285.

Dihydroxyltoluol vgl. Isorcin.

Dilactamidsäure, über deren Bildung aus Acrylsäure, vorläufige Mittheilung von Linnemann **162**, 369.

Dimethyläthylcarbinol, untersucht von Ermolaiew **162**, 190.

Dimethylpseudopropylcarbinol, Untersuchung über dasselbe, von Prianichnikow **162**, 67.

Dinitroamidobenzoësäure vgl. Chrysanissäure.

Dinitroanissäure, untersucht von Salkowski **163**, 57.

Dinitrohephtylsäure, untersucht von Kullhem **163**, 231.

Dinitroparaamidobenzoësäure vgl. Chrysanissäure.

164, 300, Siliciummonoäthyl oder Silicopropionreihe 304, Siliciumdiäthylreihe 307, Siliciumtriäthyl- oder Silicoheptylreihe 313, Siliciumtetraäthylreihe 330.

Kohlenoxyd, über dessen Spaltung unter gemeinsamer Einwirkung von metallischem Eisen und Eisenoxyden, von Gruner **161**, 122; über die Einwirkung von Chromsäure auf dasselbe, von Ludwig **162**, 48, Bestimmung desselben in Gasgemengen 59.

Kohlenstoff : über Abscheidung eisenhaltiger Kohle bei Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisenoxyde, von Gruner **161**, 122.

Kohlenwasserstoffe : über eine neue Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe, von Zincke (2. Abhandlung) **161**, 93.

Kupfer, über die Einwirkung von alkalischen Polysulfureten und unterschwefligsaurem Natron auf dasselbe, von Priwoznik **164**, 46.

Kynurensäure : Untersuchungen über dieselbe und deren Zersetzungsproduct, das Kynurin, von Schmiedeberg und Schultzen **164**, 155.

Kynurin, untersucht von Schmiedeberg und Schultzen **164**, 158.

L.

Lactid vgl. Milchsäureanhydride.

Lanthopin, untersucht von Hesse Suppl. **8**, 271.

Laudanin, untersucht von Hesse Suppl. **8**, 272.

Laudanosin, untersucht von Hesse Suppl. **8**, 321.

Leucin, über dessen Vorkommen in Maikäfern, von Schreiner **161**, 257, über den dasselbe begleitenden schwefelhaltigen Körper 262.

M.

Melolontha vulgaris (Maikäfer) : über deren chemische Bestandtheile, von Schreiner **161**, 252.

Melolonthin, stickstoff- und schwefelhaltiger Körper aus Maikäfern, untersucht von Schreiner **161**, 255.

Mesitylen : über Sulfosäuren desselben, von Rose **164**, 53, Mesitylensulfosäure, $C_6(CH_3)_3H_2SO_3H + 2H_2O$, 53, Brommesitylensulfosäure aus Mesitylensulfosäure 56, aus Monobrommesitylen 63, Nitromesitylensulfosäure 65, Amidomesitylensulfosäure 70.

Mesocamphersäure (isomere Camphersäure), untersucht von Wreden **163**, 327.

Metaamidobenzoësäure vgl. Anthranilsäure.

Metaceton, untersucht von Benedikt **162**, 304.

Metaldehyd, Bildung desselben bei Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Aldehyd, von Kekulé und Zincke **162**, 133, bei Einwirkung von Salzsäure 138, Darstellung und Eigenschaften desselben 145.

Metanitrobenzoësäure vgl. Nitrobenzoësäuren.

Metanitrozimmtsäure vgl. Nitrozimmtsäuren.

Metaphosphorsäure, über deren Bildung bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf verschiedene Säuren, von Schiff **163**, 229.

Meteoreisen, von Ovifak in Grönland, untersucht von Wöhler **163**, 247.

Methylalkohol, aus Ameisensäure erhalten, von Linnemann **161**, 15; aus den Producten der Destillation von buttersaurem und ameisensaurem Kalk durch Reduction mit Natriumamalgam erhalten, von Linnemann **161**, 187.

Methylalkoholtrisulfonsäure, untersucht von Albrecht **161**, 139.

Methylbenzophenon, Oxydationsproduct des Benzyltoluols, untersucht von Zincke **161**, 108.

Methylbromacetol: Verhalten gegen Zink und Eisessig, untersucht von Linnemann **161**, 67.
Methylbutylketon, aus secundärem Hexylalkohol, untersucht von Schorlemmer **161**, 273.
Methylchloracetol: Verhalten gegen nascenten Wasserstoff, untersucht von Linnemann **161**, 67, gegen Wasser 68, gegen Jodwasserstoff 68.
Methylmercaptandisulfonsäure, untersucht von Albrecht **161**, 134, Bildung aus Methylmercaptantrisulfonsäure 134 und 136.
Methylmercaptantrisulfonsäure, untersucht von Albrecht **161**, 129, Bildung aus Perchlormethylmercaptan 129, aus Sulfocarbonylchlorid und Schwefelkohlenstoff 146.
Methylpentylketon, aus secundärem Heptylalkohol, untersucht von Schorlemmer **161**, 279.
Methylphenylketon, untersucht von Popoff **161**, 294.
Methylpropylketon, aus normalem Amylwasserstoff, untersucht von Schorlemmer **161**, 269.
Milchsäure: Beobachtungen über die sogenannten Anhydride derselben, von Wislicenus **164**, 181, Anhydrisirung bei gewöhnlicher Temperatur und Bestimmung des Mengenverhältnisses von Hydrat, Anhydrid und Lactid 181, bei höherer Temperatur 191, Notiz über die Salze des sogenannten Anhydrids 194, Umsetzung desselben durch Wasser 196; Notiz über Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf dieselbe, von Schiff **163**, 230.
Milchzucker, Verhalten zu Kaliumpermanganat, von Laubenheimer **164**, 283.
Monoamidoresorcin, untersucht von Weselsky **164**, 6.
Monoanilaesculetin, untersucht von Schiff **161**, 81.
Monobrombutylbromür vgl. Butylbromür, einfach-gebromtes.
Monobromdioxybenzoësäure, untersucht von Barth und Senhofer **164**, 115, Umwandlung in Gallussäure durch Schmelzen mit Kali 117.
Monobrompropylbromür vgl. Propylbromür, einfach-gebromtes.
Monobrompropylen, untersucht von Linnemann **161**, 60, Umwandlung in Aceton 61.
Monochlorbibrombuttersäure, aus Monochlorcrotonsäure, untersucht von Sarnow **164**, 105, Verhalten gegen nascenten Wasserstoff 108.
Monochlorcrotonamid, untersucht von Sarnow **164**, 103.
Monochlorcrotonchlorid, untersucht von Sarnow **164**, 102.
Monochlorcrotonnitril, untersucht von Sarnow **164**, 104.
Monochlorcrotonsäure, über eine aus Crotonchloral erhaltene, von Sarnow **164**, 93.
Monochlorpropylen, Verhalten gegen Eisessig und Zink und gegen Wasser, untersucht von Linnemann **161**, 66.
Mononitroresorcin: Untersuchung über dasselbe, von Weselsky **164**, 1.
Monophenylsuccinamid: Quecksilberverbindung desselben, von Menschutkin **162**, 174, Ueberführung in Succinanilsäure 180, Eigenschaften 182.
Morphin: über den verschiedenen Morphingehalt der Mohnpflanze in verschiedenen Stadien, von Hesse Suppl. **8**, 331.

N.

Naphtazarin: Untersuchung über dasselbe, von Liebermann **162**, 328.
Narcotin, untersucht von Hesse Suppl. **8**, 284, Verhalten gegen fixe Alkalien 287.
Natriumäthylat: zur Constitution desselben, von Laubenheimer **164**, 280.
Natronsalze: über den Einfluſs derselben auf die Alkoholgährung, von Knapp **162**, 65.

Nickel, über das Verhalten des metallischen gegen Schwefelammonium, von Priwoznik **164**, 52.

Nitroanissäure, über Darstellung derselben, von Salkowski **163**, 6.

Nitrobenzoësäuren und Nitrozimmtsäuren, untersucht von Beilstein und Kuhlberg **163**, 121, Para- 128, Meta- 134.

Nitrococcussäure, untersucht von Liebermann und Dorp **163**, 99.

Nitrocryptopin, untersucht von Hesse Suppl. **8**, 311.

Nitro-β-Dibrombenzol, untersucht von Riese **164**, 179.

Nitroformendisulfonsaures Kali, $CH.NO_2.(SO_3K)_2$, aus Chlorpikrin und schwefligsaurem Kali, von Rathke **161**, 153.

Nitrohydrozimmtsäuren, untersucht von Beilstein und Kuhlberg **163**, 129.

Nitromesitylensulfosäure, untersucht von Rose **164**, 65.

Nitropapaverin, untersucht von Hesse Suppl. **8**, 292.

Nitrophenylchlormilchsäure, aus Paranitrozimmtsäure durch Addition von Unterchlorigsäurehydrat, untersucht von Beilstein und Kuhlberg **163**, 143.

Nitropropionsäure, untersucht von Kurtz **161**, 208.

Nitrosalicylsäure, über deren Verhalten zu Phosphoroxychlorid, von Schiff **163**, 223.

Nitrosodipropylamin, durch Zersetzung von salpetrigsaurem Propylamin erhalten, von Linnemann **161**, 48.

Nitro-α-Toluylsäuren : über Bildung eines Para- und eines Metaderivates beim Nitriren der α-Toluylsäure, von Beilstein und Kuhlberg **163**, 140.

Nitrozimmtsäuren, untersucht von Beilstein und Kuhlberg **163**, 125, Para- 127, Meta- 129.

Nonylsäure : über die aus dem Octylalkohol des Heracleumöls dargestellte, von Zincke und Franchimont **164**, 333.

O.

Octan vgl. Octylwasserstoff.

Octylwasserstoff, untersucht von Schorlemmer **161**, 280.

Oenanthylsäure, aus normalem Heptylwasserstoff, untersucht und identisch mit der aus Ricinusöl befunden von Schorlemmer **161**, 280.

Opiansäure, über Darstellung, Schmelzpunkt und Zersetzung derselben durch concentrirte Schwefelsäure, von Liebermann und Chojnacki **162**, 323.

Opium : Beitrag zur Kenntnifs der Opiumbasen, von Hesse Suppl. **8**, 261.

Orcin, Beiträge zur Geschichte desselben, Chlor- und Bromsubstitutionsproducte, von Stenhouse **163**, 174.

Orthophosphorsulfobromid $PSBr_3$, untersucht von Michaelis **164**, 42, Verbindung mit PBr_3 42, Hydrat 43.

Orthosilicopropionverbindungen vgl. Siliciummonoäthylverbindungen.

Oxalsaurer Kalk, über dessen Vorkommen in den Maikäfern, von Schreiner **161**, 260.

Oxyaldehyd (Aldehyd der Glycolsäure), über dessen Bildung aus Bichloräther, von Abeljanz **164**, 216 und 223.

Oxycamphersäureanhydrid, über dessen Bildung aus Campholsäure durch Erhitzen mit Brom und Wasser, von Kachler **162**, 264; (Camphansäure), untersucht von Wreden **163**, 333.

Oxymethylphenylameisensäure, untersucht von Dittmar und Kekulé **162**, 342.

Oxypikrinsäure vgl. Styphninsäure.

Ozon : über die Ozonreaction der Luft in der Nähe von Gradirhäusern, von Gorup-Besanez **161**, 232.

P.

Papaverin, untersucht von Hesse Suppl. **8**, 289.

Paraaesculetin, Darstellung, Verhalten gegen Acetanhydrid und Anilin, von Schiff **161**, 83.

Paraffine : über die normalen Paraffine, von Schorlemmer **161**, 263, deren Umwandlung in Chloride 265, in Alkohole 266, in Säuren 267, Zusammenstellung der bis jetzt bekannten 281.

Paraldehyd : über Bildung und Zersetzung desselben durch Chlorkohlenoxyd, von Kekulé und Zincke **162**, 135, durch Salzsäure und Schwefelsäure 138, Darstellung und Eigenschaften desselben 143.

Paranitrobenzoësäure vgl. Nitrobenzoësäuren.

Paranitrozimmtsäure vgl. Nitrozimmtsäuren.

Paraoxybenzoësäure, durch Schmelzen von Benzoësäure mit Kali erhalten, von Barth **164**, 141, Verhalten gegen schmelzendes Kali 144.

Parasorbinsäure, als unreine Sorbinsäure befunden von Fittig und Barringer **161**, 325.

Parathionsäure, über die Parathionsäure Gerhardt's, von Erlenmeyer **162**, 382.

Pelargonsäure, über deren wahrscheinliche Identität mit der Nonylsäure aus Octylalkohol, von Zincke und Franchimont **164**, 342.

Pentabromorcin, untersucht von Stenhouse **163**, 179.

Pentabromresorcin, untersucht von Stenhouse **163**, 183.

Pentachlororcin, untersucht von Stenhouse **163**, 175.

Pentachlorresorcin, untersucht von Stenhouse **163**, 182.

Pentan vgl. Amylwasserstoff.

Peptone, über deren Vorkommen in dem Bienenbrod oder Pollen, von Schneider **162**, 248.

Perchlormethylmercaptan, Einwirkung von schwefligsaurem Kali auf dasselbe, von Albrecht **161**, 129.

Phenol : Bildung von Salicylsäure aus demselben beim Schmelzen mit Kalihydrat und kohlensaurem Alkali, von Hübner **162**, 75; von Barth **164**, 146.

Phenolsulfosäure, Notiz über die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf dieselbe, von Schiff **163**, 230.

Phlegma, der Branntweinbrennereien, untersucht von Pierre und Puchot **163**, 258, Untersuchung der schlecht schmeckenden Producte vom Beginn der Rectification 258, Untersuchung der schlecht schmeckenden Producte, welche gegen Ende der Rectification übergehen 260.

Phoron : über isomere Phorone, mit einer tabellarischen Zusammenstellung der Angaben über die Eigenschaften der isomeren Phorone, von Kachler **164**, 80, Oxydationsproducte des Phorons aus Camphersäure 82.

Phosphor : spec. Wärme seiner Lösungen in Schwefelkohlenstoff, bestimmt von Marignac Suppl. **8**, 357; über die Constitution der Phosphorverbindungen, von Michaelis **164**, 9, Sulfobromide I. Pyrosulfobromid $P_2S_3Br_4$ und Aethoxylderivate desselben 22, II. Orthophosphorsulfobromid $PSBr_3$ und Verbindungen desselben 43.

Phosphoroxychlorid, über die Einwirkung desselben auf einige Säuren, von Schiff **163**, 229.

Phosphorsäure, Umwandlung der dreibasischen in Metaphosphorsäure durch Phosphoroxychlorid, von Schiff **163**, 229.

Phtalsäure, über den Schmelzpunkt der reinen, von Ador **164**, 230 (Anmerkung).

Phtalsäureanhydrid, Siedepunkt und Dampfdichte desselben, bestimmt von Graebe **163**, 365.

Dinitroparaoxybenzoësäure, aus Chrysanissäure, ...tersucht von Salkowski ...**3**, 36.

Dioxybenzo...ure : über die Constituti... ...omerer, von Ascher **1**... ..., aus der Sulfosäure des Nitrotoluols erhaltene 11, ...larische Zusammenstellung ... wichtigsten Merkmale der isomeren 13; über einige Derivate derselben, von Barth und Senhofer **164**, 109, Verhalten der dreifach-gebromten Säure gegen schmelzendes Kali (Rückbildung von Dioxybenzoësäure) 120.

Diphenyl, aus Dibrombenzol durch Natrium erhalten von Riese **164**, 168.

Diphenylbenzol, aus Dibrombenzol durch Natrium, untersucht von Riese **164**, 170.

Diphenylessigsäure, Verhalten bei der Oxydation, Constitution, von Zincke **161**, 111.

Diphenylphenylen vgl. Diphenylbenzol.

Diphtalyl, Untersuchung über dasselbe von Ador **164**, 229, Einwirkung von Alkalien, Diphtalylaldehydsäure 233, Diphtalylsäure 236, Einwirkung von Phosphorsuperchlorid, zweifach-gechlortes Diphtalyl 244, Einwirkung von Brom, Monobromdiphtalyl 246, Nebenproducte bei der Darstellung des Diphtalyls, Phtalsäuremonochlorür oder Phtalylchlorürhydrat 248.

Dipropyl, normales, untersucht von Schorlemmer **161**, 277.

Di-Verbindungen vgl. auch Bi-Verbindungen.

Dodekan vgl. Dihexyl.

E.

Eisen : über das Meteoreisen von Ovifak in Grönland, von Wöhler **163**, 247; über das Verhalten des metallischen gegen Schwefelammonium von Priwoznik **164**, 52.

Eisenchlorid : über dessen Reaction mit Methylmercaptantrisulfonsäure, von Albrecht **161**, 132, mit Methylmercaptandisulfonsäure 138; über die Reaction mit Aethylmercaptan, von Rathke **161**, 148.

Eisenkohlenstoff vgl. Kohlenstoff.

Eisenoxyd, Reduction durch Kohlenoxyd von Gruner **161**, 122.

Essigsäure, im Johannisbrot nachgewiesen von Grünzweig **162**, 222, in den Tamarinden 227.

Essigsäureester vgl. bei den betreffenden Alkoholradicalen.

Extractum carnis vgl. Fleischextract.

F.

Fäces : über die Identität des Farbstoffes derselben mit Harnfarbstoff, von Maly **161**, 369.

Feldspath, über dessen Verhalten in hoher Temperatur und die Entstehung desselben, von Mohr **162**, 64.

Fette Säuren : die Oxydation der Ketone als Mittel zur Bestimmung der Constitution der fetten Säuren, von Popoff **162**, 151.

Flammenschutzmittel, über dieselben von Patera **161**, 282.

Fleischextract, über den Kochsalzgehalt desselben, von Liebig **162**, 369.

Fluorsilicium, Verhalten gegen geschmolzenes Silicium und glühende Kohle, untersucht von Troost und Hautefeuille **162**, 292.

Formendisulfonsaures (methionsaures) Kali, Bildung aus trichlorformensulfonsaurem Kali, von Rathke **161**, 152, aus Chloral 157 und 161.

Fucusol, untersucht von Stenhouse **163**, 185.

Fumarsäure, über deren Aethyläther, von Laubenheimer **164**, 294.

G.

Gährung : über den Einflufs der Kali- und Natronsalze auf die Alkoholgährung, von Knapp **163**, 65.

Gallenfarbstoffe, Untersuchung über dieselben, von Maly **161**, 368; **163**, 77.

Gallussäure : über das Verhalten derselben und ihres Aethyläthers gegen Acetyl- und Benzoylchlorür oder -anhydrid, von Schiff **163**, 209; Notiz über Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf dieselbe, von Schiff **163**, 230; aus Monobromdioxybenzoësäure durch Schmelzen mit Kali erhalten, von Barth und Senhofer **164**, 118.

Gallussäureäther, Darstellung von Schiff **163**, 216.

Gasanalyse : Beiträge zu derselben, von Ludwig **162**, 53.

Gewicht, specifisches : über den Einflufs einer Veränderung desselben auf den Schmelzpunkt, von Mohr **162**, 61; vgl. auch bei Dichte.

Glucose : über deren Entstehung aus Rohrzucker durch Einwirkung des Lichtes, von Raoult **162**, 272.

Glycolsäure, über deren Bildung aus Bichloräther, von Abeljanz **164**, 207 und 214; über eine aromatische Glycolsäure (Oxymethylphenylameisensäure), von Dittmar und Kekulé **162**, 337.

Glycolsaurer Kalk, in den Blättern des wilden Weins nachgewiesen von Gorup-Besanez **161**, 229.

Granat : über die Erniedrigung des Schmelzpunktes desselben durch Schmelzen, von Mohr **162**, 61.

Grubengas : über dessen Verhalten zu Chromsäurelösung, von Ludwig **162**, 52.

Gummi : über die ozonisirende Wirkung des Gummi arabicum, Oxydation der Pyrogallussäure vermittelst desselben, von Struve **163**, 162.

H.

Harnfarbstoff, über dessen Bildung aus Bilirubin durch Wasserstoff im stat. nasc., von Maly **161**, 368; **163**, 77.

Harnsäure, über deren Vorkommen in den Maikäfern, von Schreiner **161**, 260; über die Bestimmung derselben, von Schwanert **163**, 153.

Helicin, über Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf dasselbe, von Schiff **163**, 224.

Hemipinsäure, über die aus derselben durch Erhitzen mit Jodwasserstoff entstehenden Säuren, von Liebermann und Chojnacki **162**, 327.

Heptan vgl. Heptylwasserstoff.

Heptylalkohol, secundärer, aus Butyron mit nascentem Wasserstoff erhalten, von Kurtz **161**, 212.

Heptyljodür (Pseudo-), untersucht von Kurtz **161**, 214.

Heptylwasserstoff, normaler aus Steinöl, untersucht von Schorlemmer **161**, 278.

Heracleum : über das ätherische Oel der Heracleumarten, von Franchimont und Zincke **163**, 193; über den Octylalkohol des Heracleumöls und die aus diesem dargestellte Nonylsäure, von Zincke und Franchimont **164**, 333.

Hexacetyläsculin, untersucht von Schiff **161**, 74.

Hexabenzoyläsculin, untersucht von Schiff **161**, 75.

Hexan vgl. Hexylwasserstoff.

Hexyl, buttersaures, aus Heracleumöl, von Franchimont und Zincke **163**, 198.

Hexyl, capronsaures, aus Heracleumöl, von Franchimont und Zincke **163**, 197.

Hexyl, essigsaures, aus Heracleumöl, von Franchimont und Zincke **163**, 197.
Hexylalkohol, aus Heracleumöl, von Franchimont und Zincke **163**, 196.
Hexyljodür, aus Heracleumöl, von Franchimont und Zincke **163**, 196.
Hexylwasserstoff, normaler, untersucht von Schorlemmer **161**, 271, Einwirkung von Chlor auf denselben 265 und 272; aus Mannit, untersucht von Schorlemmer **161**, 275; vgl. auch Dipropyl.
Honig, über dessen Stickstoff- und Zuckergehalt, von Schneider **162**, 237.
Hydroamidotetraazoresorufin, salzsaures, untersucht von Weselsky **162**, 286.
Hydrobilirubin vgl. Harnfarbstoff.
Hydrocarbazol, untersucht von Graebe und Glaser **163**, 358.
Hydrocotarnin, untersucht von Hesse Suppl. **8**, 326.
Hydrodiazoresorufin, salzsaures, aus Diazoresorcin mit Zinn und Salzsäure, untersucht von Weselsky **162**, 279.
Hydroimidotetraazoresorufin, untersucht von Weselsky **162**, 287.
Hydrosorbinsäure, untersucht von Fittig und Barringer **161**, 309, Einwirkung von Brom auf dieselbe 314, von schmelzendem Kalihydrat 316, Constitution 319.
Hydrosorbinsäuredibromid vgl. Dibromcapronsäure.
Hydroxylamin: über Benzoylderivate desselben, von Lossen **161**, 347.
Hydroxylchloräther, über dessen Bildung aus Bichloräther, von Abeljanz **164**, 217, anhydrisches Condensationsproduct desselben 220, isomere Modificationen 223.

I.

Indol, über dessen Bildung aus Nitrozimmtsäure durch Schmelzen mit Kali und Eisenfeile (entsteht nur aus der Metasäure), von Beilstein und Kuhlberg **163**, 141.
Insolinsäure, durch Oxydation von Camphren erhalten und mit Camphrensäure identisch befunden, von Kachler **164**, 86.
Isobuttersäure, über Reduction derselben zu Isobutylalkohol, von Linnemann und Zotta **162**, 7.
Isobutyl, ameisensaures, aus Gährungsalkohol, von Pierre und Puchot **163**, 281.
Isobutyl, buttersaures, aus Gährungsalkohol, von Pierre und Puchot **163**, 283.
Isobutyl, essigsaures, aus Gährungsalkohol, von Pierre und Puchot **163**, 282.
Isobutyl, propionsaures, aus Gährungsalkohol, von Pierre und Puchot **163**, 283.
Isobutyl, valeriansaures, aus Gährungsalkohol, von Pierre und Puchot **163**, 285.
Isobutylalkohol, aus den Producten der trockenen Destillation von buttersaurem und ameisensaurem Kalk durch Reduction mit Natriumamalgam erhalten, von Linnemann **161**, 187; Darstellung aus normalem Butylamin, von Linnemann und Zotta **162**, 5, aus Isobuttersäure 7; Umwandlung desselben in Trimethylcarbinol, von Linnemann **162**, 12; Rückbildung desselben aus Trimethylcarbinol, von Linnemann **162**, 33; durch Rectification des Gährungsfuselöls gewonnen, von Pierre und Puchot **163**, 274.
Isobutylamin, Untersuchung desselben, Umwandlung in Trimethylcarbinol, von Linnemann **162**, 22.

Isobutylbromür, von Linnemann **162**, 16; aus Gährungsalkohol, von Pierre und Puchot **163**, 278.

Isobutylchlorür, von Linnemann **162**, 16, von Pierre und Puchot **163**, 275.

Isobutylen: über dessen Bildung aus Isobutyljodür, von Linnemann **162**, 14.

Isobutylenbromid, untersucht von Linnemann **162**, 17.

Isobutyljodür, Bestimmung der Natur des aus Gährungsbutylalkohol erhaltenen Jodürs, von Linnemann **162**, 12, Umwandlung in Trimethylcarbinol durch Silber- oder Quecksilberoxyd und Eisessig 14, directe Umwandlung in die Chlorverbindung des Trimethylcarbinols durch Chlorjod 18, directe Umwandlung in die Aminbase des Trimethylcarbinols 19; aus Gährungsalkohol, von Pierre und Puchot **163**, 280.

Isobutylphenylketon, untersucht von Popoff **162**, 153.

Isobutylschwefelsaures Kali, untersucht von Linnemann **162**, 22.

Isobutyraldehyd, über dessen Darstellung aus Isobuttersäure, von Linnemann und Zotta **162**, 10, Umwandlung in Isobutylalkohol 11; Bildung aus Isobutylenbromid, von Linnemann und Zotta **162**, 36, aus Gährungsalkohol, von Pierre und Puchot **163**, 286.

Isomerie: Untersuchungen über Isomerie in der Benzoëreihe, XIV. Abhandlung, von Beilstein und Kuhlberg **163**, 121.

Isophoron, durch Destillation von Zucker mit Kalk erhaltenes flüchtiges Oel ($C_9H_{14}O$), untersucht von Benedikt **162**, 306.

Isopropyl, benzoësaures, von Linnemann **161**, 51.

Isopropylalkohol, Bildung aus normalem Propylamin, von Linnemann **161**, 44, Eigenschaften 50, Bildung aus Propylendichlorid 63.

Isopropylbromür, aus Propylenbromid durch Jodwasserstoff erhalten, von Linnemann **161**, 57.

Isopropylchlorür, von Linnemann **161**, 49.

Isopropyljodür, von Linnemann **161**, 50.

Isopropylverbindungen, untersucht von Linnemann **161**, 43.

Isorcin, Product der Einwirkung von schmelzendem Kali auf Toluoldisulfosäure, untersucht von Senhofer **164**, 132,

Isoxylidinsäure, aus Toluoldisulfosäure durch Schmelzen mit ameisensaurem Natron, untersucht von Senhofer **164**, 135.

J.

Jod: spec. Wärme seiner Lösungen in Schwefelkohlenstoff, bestimmt von Marignac Suppl. **8**, 358.

Jodbutyl vgl. Butyljodür.

Jodpropyl vgl. Propyljodür.

Johannisbrot: Untersuchung der im Johannisbrot enthaltenen flüchtigen Säuren, von Grünzweig **162**, 219.

K.

Kalisalze: über den Einfluſs derselben auf die Alkoholgährung, von Knapp **163**, 65.

Ketone: über die Oxydation derselben, von Popoff **161**, 285; fette Ketone, Diäthylketon 286, Aethylpropylketon 289; aromatische Ketone, Methylphenylketon 294, Aethylphenylketon 296; Allgemeines 297; die Oxydation der Ketone als Mittel zur Bestimmung der Constitution der fetten Säuren und der Alkohole, von Popoff **162**, 151.

Kieselsäureäther, über die Reductionsproducte desselben und deren Derivate, von Ladenburg

Säure auf dieselbe, von Gorup-Besanez 161, 243.
Titan: über Oxychloride desselben, von Troost und Hautefeuille 163, 152.
Toluoldisulfosäure: über dieselbe und einige ihrer Derivate, von Senhofer 164, 126; Verhalten beim Schmelzen mit Kali 131, mit ameisensaurem Natron 134.
Toluylsäure: über Darstellung derselben aus Campher-Cymol und Trennung von Terephtalsäure, von Dittmar und Kekulé 162, 339.
Triacetyläsculetin, untersucht von Schiff 161, 79.
Triacetylgallussäure, untersucht von Schiff 163, 209, -Aether 215.
Triäthoxylpyrophosphorsulfobromid, $P_2S_2(OC_2H_5)_3Br$, untersucht von Michaelis 164, 30.
Triäthylcarbinol: Untersuchung über dasselbe, von Nahapetian 162, 44.
Triäthylsilicol vgl. Siliciumtriäthyloxydhydrat.
Triamidobenzoësäure: durch Reduction der Chrysanissäure erhalten, untersucht von Salkowski 163, 12, Salze mit Säuren 15; Metallsalze 21; Doppelsalz mit Zinnchlorür 18, Spaltung in Kohlensäure und Triamidobenzol 23.
Triamidobenzol, aus Triamidobenzoësäure, untersucht von Salkowski 163, 23.
Trianiläsculetin, untersucht von Schiff 161, 83 und 85.
Trianiläsculin, untersucht von Schiff 161, 76.
Tribenzhydroxylamin, untersucht von Lossen 161, 360; über dessen Krystallform, von Klein 161, 367.
Tribenzoylgallussäure, untersucht von Schiff 163, 211.
Trichlorbenzoësäure aus Chrysanissäure, untersucht von Salkowsky 163, 27; -chlorid 32, -amid 32.
Trichloressigsäure, Darstellung aus Chloralhydrat, von Clermont 161, 127; Einwirkung von schwefligsaurem Kali auf dieselbe, untersucht von Rathke 161, 166.
Trichlorformensulfonchlorid (Trichlormethylsulfonchlorid, $CCl_3.SO_2Cl$): Einwirkung von schwefligsaurem Kali, untersucht von Rathke 161, 149.
Trichlorformensulfonsaures (Trichlormethylsulfonsaures) Kali ($CCl_3.SO_3K$): Einwirkung von schwefligsaurem Kali auf dasselbe, untersucht von Rathke 161, 150.
Trichlororcin, untersucht von Stenhouse 163, 177.
Trimethylcarbinol: aus den Producten der Destillation von buttersaurem und ameisensaurem Kalk durch Reduction mit Natriumamalgam erhalten, von Linnemann 161, 187; Bildung aus Isobutyljodür durch Zersetzung mit Silberoxyd oder Quecksilberoxyd und Eisessig, von Linnemann 162, 14, durch Destillation des salpetrigsauren Isobutylamins, von Linnemann 162, 24; Eigenschaften des reinen, von Linnemann 162, 25; über einige Eigenschaften desselben, von Butlerow 162, 228; Umwandlung derselben in Isobutylalkohol, von Linnemann und Zotta 162, 33.
Trimethylcarbinolamin, Bildung aus cyansaurem Isobutyl, von Linnemann 162, 19, Eigenschaften und Verbindungen 20.
Trimethylcarbinolchlorür, directe Bildung aus Isobutyljodür durch Chlorjod, von Linnemann 162, 18.
Trinitrocresol, untersucht von Liebermann und Dorp 163, 101.
Trinitrocresotinsäure vgl. Nitrococcussäure.
Trisalicylosalicylsäure: Berichtigung, die 150, 15 mitgetheilte Analyse derselben betreffend, von Kraut 164, 159.
Tyrosin: Notiz über dasselbe, von Barth 163, 296.

U.

Unterchlorigsäure - Pentachlororcin, untersucht von Stenhouse **163**, 181.
Unterschwefelsaures Kali: Bildung desselben aus saurem schwefligsaurem Kali durch Bleihyperoxyd, von Rathke **161**, 171.
α-Uramidoisobuttersäure vgl. Acetonyluraminsäure.
Urobilin mit Hydrobilirubin identisch befunden von Maly **163**, 88.

V.

Valeriansäure aus normalem Amylwasserstoff, untersucht von Schorlemmer **161**, 269; durch Oxydation des Methylphenylketons erhalten von Schorlemmer **161**, 279, über die Constitution der aus Gährungsamylalkohol erhaltenen inactiven, von Popoff **162**, 152.
Valeriansäureester vgl. bei den betreffenden Alkoholradicalen.
Verwandtschaft: über einige Fälle der Bildung chemischer Verbindungen bei unzureichenden Verwandtschaften, von Rathke **161**, 171.
Vinylbromür und -jodür, Verhalten derselben gegen Natriummethylat, von Baumann **163**, 309, gegen Cyankalium und Cyansilber 311, isomere Umwandlung des -bromürs 312, des Chlorürs 317.
Vinylverbindungen: Untersuchung über einige derselben, von Baumann **163**, 308.

W.

Wachs: über die Wachsbildung bei den Bienen, von Schneider **162**, 235.
Wärme: über die specifische Wärme, Dichte und Ausdehnung einiger Lösungen, von Marignac Suppl. **8**, 335, Methoden der Bestimmung der spec. Wärme 336, für sehr flüchtige Flüssigkeiten 343, Salzsäure 341, 353, Schwefelsäure 347, schwefelsaures Natron 351, saures schwefelsaures Natron 352, Chlornatrium 354, Zucker 355; Schwefel, Phosphor in Schwefelkohlenstoff gelöst 357, Brom, Jod 358.
Wasser, über das Gefrieren desselben, von Boussingault Suppl. **8**, 390.
Waserbäder: über solche mit constantem Niveau, von Smith **163**, 191.
Wasserstoff: über die Einwirkung von Chromsäure auf denselben, von Ludwig **162**, 51.
Wasserstoffhyperoxyd: Verhalten gegen Pyrogallussäure, untersucht von Struve **163**, 172.
Weinsäure: Notiz über Umwandlung derselben in Ditartrylsäure durch Phosphoroxychlorid, von Schiff **163**, 230.
Werthigkeit: über den Begriff derselben, von Michaelis **164**, 10.
Wolfram: über einige Wolframverbindungen, von Roscoe **162**, 349, Darstellung des Metalls, Atomgewicht, spec. Gewicht 350, -chloride 351, -oxychloride 360, -bromide 362, -oxybromide 364, -jodid 366, Atomgewichte des Wolframs, bestimmt durch Reduction des Trioxyds 366, durch Analyse des Hexachlorids 368.
Wolframdibromid, von Roscoe **162**, 363.
Wolframdichlorid, von Roscoe **162**, 359.
Wolframdioxybromid, von Roscoe **162**, 365.
Wolframdioxychlorid, von Roscoe **162**, 362.
Wolframhexachlorid, von Roscoe **162**, 351.
Wolframjodid, von Roscoe **162**, 366.

Wolframmonoxybromid, von Roscoe **162**, 364.

Wolframmonoxychlorid, ven Roscoe **162**, 361.

Wolframpentabromid, von Roscoe **162**, 363.

Wolframpentachlorid, von Roscoe **162**, 356.

Wolframtetrachlorid, von Roscoe **162**, 358.

X.

Xanthin : über dessen Vorkommen in den Maikäfern, von Schreiner **161**, 259.

Xylol : über die Oxydation desselben durch Salpetersäure und Chromsäure, von Dittmar und Kekulé **162**, 340 Anmerkung.

Z.

Zimmtsäure : über Zimmtsäure und Metanitrobenzoësäure, von Beilstein und Kuhlberg **163**, 121.

Zinn, über die Einwirkung von Schwefelammonium auf dasselbe, von Priwoznik **164**, 51.

Zirkonium : über Oxychloride desselben, von Troost und Hautefeuille **163**, 152.

Zucker (Rohrzucker) : spec. Wärme wässeriger Zuckerlösungen, bestimmt von Marignac Suppl. **8**, 355, Dichte und Ausdehnung 384; über die Destillationsproducte des Zuckers mit Kalk, von Benedikt **162**, 303; Umwandlung in Glucose durch Einwirkung des Lichts, von Raoult **162**, 272.

Zuckerphosphorsäure : Untersuchung über dieselbe, von Amato, mitgetheilt von Schiff **163**, 226.

Autorenregister.

A.

Abeljanz (H.), über den Bichloräther **164**, 197.

Ador (E.), über das Diphtalyl **164**, 229.

Albrecht (M.), über die Methylmercaptantrisulfonsäure, Methylmercaptandisulfonsäure und Methylalkoholtrisulfonsäure **161**, 129.

Amato (D.), über Dicyanessigsäure **162**, 389.

Ascher (M.), Beiträge zur Kenntnifs der dreifach-substituirten Benzole **161**, 1.

B.

Barth (L.), über die Einwirkung von schmelzendem Kali auf Benzoësäure **164**, 138.

—, Notiz über das Tyrosin **163**, 296.

Barth (L.) und Senhofer (C.), über einige Derivate der Dioxybenzoësäure **164**, 109.

Barringer (J. B.) und Fittig (R.), vgl. Fittig und Barringer.

Baumann (E.), über einige Vinylverbindungen **163**, 308.

Beilstein (F.) und Kuhlberg (A.), Untersuchungen über Isomerie in der Benzoëreihe. Vierzehnte Abhandlung: über Zimmtsäure und Metanitrobenzoësäure **163**, 121.

Benedikt (R.), über die Destillationsproducte des Zuckers mit Kalk **163**, 303.

Berthelot, neues Reagens auf Alkohol **162**, 192.

Boussingault, über das Gefrieren des Wassers Suppl. **8**, 390.

Butlerow (A.), über einige Eigenschaften des Trimethylcarbinols **162**, 228.

C.

Chojnacki (C.) und Liebermann (C.), vgl. Liebermann und Chojnacki.

Clermont (A.), über eine Darstellungsweise der Trichloressigsäure **161**, 127.

D.

Deacon (H.), über eine neue Methode der Chlorbereitung **162**, 343.

Ditte (A.), über Darstellung und Eigenschaften eines Schwefelselens **163**, 187.

Dittmar (W.) und Kekulé (A.), vgl. Kekulé und Dittmar.

Dorp (W. A. van) und Liebermann (C.), vgl. Liebermann und Dorp.

Phtalylbichlorid, über Darstellung desselben, von Ador **164**, 229, -monochloridhydrat 250.
Pollen: über Pollen und Wachsbildung, von Schneider **162**, 285.
Propionaldehyd, durch Destillation von propionsaurem mit ameisensaurem Kalk erhalten, untersucht von Linnemann **161**, 21, Reduction zu Propylalkohol 24; Bildung aus Propylendichlorid, von Linnemann **161**, 64; Eigenschaften des aus Gährungsalkohol erhaltenen, von Pierre und Puchot **163**, 273.
Propionsäure, Verwandlung in normalen Propylalkohol durch Reduction des Anhydrids, von Linnemann **161**, 18, Umwandlung in Propylaldehyd 21.
Propionsäureester vgl. bei den betreffenden Alkoholradicalen.
Propyl(normal), ameisensaures, von Pierre und Puchot **163**, 271.
Propyl(normal), benzoësaures, von Linnemann **161**, 28.
Propyl(normal), buttersaures, von Linnemann **161**, 33; von Pierre und Puchot **163**, 272.
Propyl(normal), essigsaures, von Linnemann **161**, 30; von Pierre und Puchot **163**, 271.
Propyl(normal), propionsaures, von Linnemann **161**, 31; von Pierre und Puchot **163**, 271.
Propyl(normal), valeriansaures, von Pierre und Puchot **163**, 273.
Propyl(normal)äther, von Linnemann **161**, 37.
Propyl(normal)alkohol, Synthese desselben, von Linnemann **161**, 18, durch Reduction des Propionsäureanhydrids 18, durch Reduction von Propionaldehyd 20, Eigenschaften 26; durch Rectification des Fuselöls erhaltener, von Pierre und Puchot **163**, 265.
Propyl(normal)amin, von Linnemann **161**, 44, Umwandlung in Isopropylalkohol 46.
Propyl(normal)bromür, von Linnemann **161**, 40; von Pierre und Puchot **163**, 269; einfach-gebromtes mit Propylendibromid identisch, von Linnemann **161**, 41.
Propyl(normal)chlorür, von Linnemann **161**, 39; von Pierre und Puchot **163**, 266.
Propylen, Darstellung aus Allyljodür, von Linnemann **161**, 54.
Propylendibromid und -dichlorid, Umwandlung desselben in Aceton oder Isopropylderivate, von Linnemann **161**, 53.
Propylendibromid, Darstellung und Eigenschaften desselben, von Linnemann **161**, 54, Einwirkung von nascirendem Wasserstoff 55, Einwirkung von Jodwasserstoff 57, Verhalten gegen Wasser 58.
Propylendichlorid, untersucht von Linnemann **161**, 62, Verhalten gegen Wasserstoff und Jodwasserstoff 63, gegen Wasser 64.
Propylhydrür, Bildung aus Methylbromacetol, von Linnemann **161**, 67.
Propyl(normal)jodür, von Linnemann **161**, 25 und 34; von Pierre und Puchot **163**, 270; Verhalten gegen Jodwasserstoff, Wasser, Oxyde, Chlorjod, von Linnemann **161**, 35.
Propylverbindungen vgl. auch *Iso*propylverbindungen.
Protopin, untersucht von Hesse Suppl. **8**, 318.
Pseudoheptylverbindungen vgl. Heptylverbindungen.
Pseudomorphin, untersucht von Hesse Suppl. **8**, 267.
Purpurogallin, Product der Einwirkung von ozonisirtem Sauerstoff auf Pyrogallussäure, untersucht von Struve **163**, 163.
Pyren: Dampfdichte desselben, bestimmt von Graebe **163**, 363.
Pyrogallussäure: über die Einwirkung activen Sauerstoffs auf dieselbe, von Struve **163**, 160.
Pyrophosphorsulfobromid, untersucht von Michaelis **164**, 22.
Pyrosulfophosphorsäureäthyläther, $P_2S_3(OC_2H_5)_4$, untersucht von Michaelis **164**, 32.

R.

Resorcin, über Azoverbindungen desselben, von Weselsky **162**, 273, Verhalten gegen salpetrige Säure, Diazoverbindung und Derivate 274, Tetraazoverbindungen 281.
Resorcin-Indophan, Zersetzungsproduct der Styphninsäure mit Cyankalium, untersucht von Schreder **163**, 300.
Rohrzucker : über dessen Umwandlung in Glucose durch Einwirkung des Lichts, von Raoult **162**, 272.
Ruficarmin, untersucht von Liebermann und Dorp **163**, 116.
Ruficoccin, untersucht von Liebermann und Dorp **163**, 105, durch Destillation mit Zinkstaub daraus erhaltener Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ 112, Nebenproducte bei Darstellung des Ruficoccins 114.
Rufigallussäure, Bildung derselben aus Triacetylgallussäureäther, von Schiff **163**, 216.
Rufiopin, Untersuchung über dasselbe, von Liebermann und Chojnacki **162**, 321.

S.

Salicylaldehyd : über dessen Verhalten zu Phorphoroxychlorid, von Schiff **163**, 223.
Salicylid vgl. Salicylsäure.
Salicylsäure, aus Diazotoluolsulfosäure erhalten von Ascher **161**, 9; wie entsteht dieselbe aus der Brombenzoësäure vom Schmelzpunkt 155°, von Hübner **162**, 71, Bildung aus Phenol beim Schmelzen mit Kalihydrat und kohlensaurem Alkali 75; aus Metanitrobenzoësäure erhalten von Beilstein und Kuhlberg **163**, 139, aus Nitro-α-Toluylsäure 140; über die durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid entstehenden Anhydride derselben (Salicylid, Tetrasalicylid), von Schiff **163**, 218; Bildung von Salicylsäure aus Toluoldisulfosäure durch Schmelzen mit Kali, beobachtet von Senhofer **164**, 131; über deren Bildung aus der Brombenzoësaure vom Schmelzpunkt 155°, von Barth **164**, 144, aus Phenol durch schmelzendes Kali 146.
Salpetrige Säure, über deren Einfluſs auf die Ozonreaction mittelst Thalliumoxydul, von Gorup-Besanez **161**, 245.
Salpetrigsaures Ammoniak : Verhalten zu Jodkalium und Kohlensäure, von Gorup-Besanez **161**, 242.
Salze : über den Einfluſs verschiedener auf die Alkoholgährung, von Knapp **163**, 65.
Sarkin : über dessen Vorkommen in den Maikäfern, von Schreiner **161**, 259.
Schmelzpunkt : über den Einfluſs einer Veränderung des spec. Gewichts auf denselben, von Mohr **162**, 61.
Schwefel : spec. Wärme seiner Lösungen in Schwefelkohlenstoff, bestimmt von Marignac Suppl. **8**, 357.
Schwefelkohlenstoff : Bestimmung der specifischen Wärme einiger Lösungen in Schwefelkohlenstoff, von Marignac, Methode Suppl. **8**, 343, Resultate 356; Einwirkung von schwefligsaurem Kali auf denselben, untersucht von Albrecht **161**, 147.
Schwefelkupfer, über Bildung desselben beim langen Liegen einer Bronze in der Erde, von Priwoznik **163**, 371.
Schwefelmetalle, über die Bildung derselben durch Einwirkung löslicher alkalischer Schwefelmetalle auf Metalle, von Priwoznik **164**, 46.
Schwefelphosphor (P_2S_3), über Darstellung desselben, von Michaelis **164**, 23.

Schwefelsäure : spec. Wärme des Hydrats und seiner wässerigen Lösungen, bestimmt von Marignac Suppl. **8**, 347, Dichte und Ausdehnung derselben 370; Zersetzung durch Phosphoroxychlorid, von Schiff **163**, 230; reine und Eisenoxyd haltende Schwefelsäure als Reagens auf die Opiumbasen, von Hesse Suppl. **8**, 266, 334.

Schwefelsäureäthylester, über dessen Verhalten gegen Wasser, von Erlenmeyer **162**, 378, gegen Alkohol 380.

Schwefelsaures Eisenoxyd, über dessen Löslichkeit in concentrirter Schwefelsäure, von Hesse Suppl. **8**, 266.

Schwefelsaures Natron, neutrales, spec. Wärme seiner wässerigen Lösungen bestimmt von Marignac Suppl. **8**, 351, Dichte und Ausdehnung derselben 374.

Schwefelsaures Natron, saures, spec. Wärme seiner wässerigen Lösungen bestimmt von Marignac Suppl. **8**, 352, Dichte und Ausdehnung 379.

Schwefelselen, über Darstellung und Eigenschaften desselben, von Ditte **163**, 187.

Schwefelwasserstoff, über dessen Bestimmung in Gasgemengen durch Absorption mit phosphorsaurem Blei, von Ludwig **162**, 55, Bereitung von ganz reinem Schwefelwasserstoffgas 56 (Anmerkung).

Schweflige Säure, über Bestimmung derselben in Gasgemengen, von Ludwig **162**, 58.

Schwefligsaures Kali, Einwirkung auf Perchlormethylmercaptan, untersucht von Albrecht **161**, 129, auf Sulfocarbonylchlorid und Schwefelkohlenstoff 146; über die Einwirkung desselben auf CCl_3 enthaltende Körper, von Rathke **161**, 149, auf Trichlorformensulfonchlorid ($CCl_3 . SO_2Cl$) 149, auf trichlorformensulfonsaures Kali 150, auf Chlorpikrin 153, auf Chloralhydrat 154.

Selen : über Darstellung und Eigenschaften einer Verbindung desselben mit Schwefel, von Ditte **163**, 187.

Siedepunkte, über Bestimmung derselben, von Zincke **161**, 94, Anmerkung; über Siedepunktsdifferenzen, über die Genauigkeit der Siedepunktsbestimmungen und die Regelmäfsigkeiten in den Siedepunktsdifferenzen bei den Gliedern homologer Reihen, von Linnemann **162**, 39; über die Siedepunktsdifferenzen der niederen Fettsäuren und ihrer Aethyläther, von Zincke und Franchimont **164**, 341.

Silber, über die Einwirkung der löslichen Schwefelmetalle und des unterschwefligsauren Natrons auf dasselbe, von Priwoznik **164**, 50.

Silicate : über deren Verhalten in hoher Temperatur und natürliche Bildung **162**, 66.

Silicium : über die scheinbare Verflüchtigung desselben bei Einwirkung von Fluor- oder Chlorsilicium in hoher Temperatur, von Troost und Hautefeuille **162**, 292.

Siliciumäthylverbindungen : spec. Gewicht und Siedepunkte der verschiedenen tabellarisch zusammengestellt von Ladenburg **164**, 331 und 332.

Siliciumchlorid, Verhalten gegen geschmolzenes Silicium, untersucht von Troost und Hautefeuille **162**, 294.

Siliciumdiäthyläther, von Ladenburg **164**, 307.

Siliciumdiäthylchloräthin, von Ladenburg **164**, 310.

Siliciumdiäthylchlorid, von Ladenburg **164**, 310.

Siliciumdiäthyloxyd, von Ladenburg **164**, 312.

Siliciumfluorür, von Troost und Hautefeuille **163**, 149.

Siliciummonoäthyläther, untersucht von Ladenburg **164**, 304.

Siliciummonoäthyltrichlorid, von Ladenburg **164**, 306.

Siliciumoxychlorüre, von Troost und Hautefeuille **163**, 146, 150.
Siliciumprotochlorür, von Troost und Hautefeuille **163**, 149.
Siliciumprotoxydhydrat, von Troost und Hautefeuille **163**, 149.
Siliciumsesquichlorür, (Si_2Cl_6), von Troost und Hautefeuille **163**, 147.
Siliciumsesquioxydhydrat, von Troost und Hautefeuille **163**, 148.
Siliciumsubchlorür, vorläufige Notiz über ein solches, von Friedel **163**, 144, von Troost und Hautefeuille **163**, 146.
Siliciumtriäthyläther, von Ladenburg **164**, 313.
Siliciumtriäthylbromür, von Ladenburg, **164**, 329.
Siliciumtriäthylchlorid, von Ladenburg **164**, 315.
Siliciumtriäthylessigäther, von Ladenburg **164**, 317.
Siliciumtriäthylhydrür, von Ladenburg **164**, 327.
Siliciumtriäthylkohlensaures Kali, von Ladenburg **164**, 321.
Siliciumtriäthyloxyd, von Ladenburg **164**, 324.
Siliciumtriäthyloxydhydrat, Triäthylsilicol, von Ladenburg **164**, 316.
Silicoheptylverbindungen vgl. Siliciumtriäthylverbindungen.
Silicopropionverbindungen vgl. Siliciummonoäthylverbindungen.
Sorbinsäure : Untersuchung über dieselbe von Fittig und Barringer **161**, 307, Verhalten gegen nascenten Wasserstoff 309, Constitution derselben 319, Verhalten gegen Brom, Sorbinsäuretetrabromid 323.
Storax, über das Vorkommen von Benzylalkohol im flüssigen Storax, von Laubenheimer **164**, 289.
Styphninsäure : über ein neues Derivat derselben, von Schreder **163**, 297.
Succinamid, Metallderivate desselben, untersucht von Menschutkin **162**, 173.
Succinanil, untersucht von Menschutkin **162**, 166, Ueberführung in Succinanilsäure 176, in Monophenylsuccinamid 182, Bildung desselben 183.
Succinanilid : Notiz über dasselbe, von Menschutkin **162**, 187.
Succinanilsäure, untersucht von Menschutkin **162**, 176.
Succinimid, untersucht von Menschutkin **162**, 166.
Sulfocarbonylchlorid ($CSCl_2$) : Einwirkung von neutralem schwefligsaurem Kali auf dasselbe, untersucht von Albrecht **161**, 146.
Sulfoparaoxybenzoësäure, Untersuchung über dieselbe und ihre Salze, von Kölle **164**, 150.
Sulfophosphorbromide, untersucht von Michaelis **164**, 22.
Sulfoterephtalsäure, untersucht von Ascher **161**, 2.

T.

Tamarinden : über die flüchtige Säure in denselben, von Grünzweig **162**, 227.
Terpentinöl, Verhalten gegen Pyrogallussäure und Sauerstoff, untersucht von Struve **163**, 169.
Tetraallylammoniumbromid, Verbindung mit Brom, vorläufige Mittheilung von Linnemann **163**, 370.
Tetraazoresorcinverbindungen, untersucht von Weselsky **162**, 281.
Tetraazoresorufin, untersucht von Weselsky **162**, 283, chlorhaltiges Acetylderivat desselben 291.
Tetrasalicylid vgl. Salicylsäure.
Tetryl : über Rückbildungen in der Tetrylreihe, von Linnemann **162**, 30.
Thallium : Reduction desselben aus dem Chlorür, von Wöhler **164**, 74.
Thalliumoxydul, über die Reaction auf Ozon mit Thalliumoxydulpapier und den Einfluſs der salpetrigen

E.

Erlenmeyer (E.), über sauerstoffhaltige Aethylverbindungen **162**, 373.

Ermolaiew (M.), über ein neues isomeres Amylen **163**, 189.

F.

Fittig (R.) und Barringer (J. B.), Untersuchungen über die Sorbinsäure und Parasorbinsäure **161**, 307.

Franchimont (A.) und Zincke (Th.), über Hexylalkohol aus Heracleumöl und die aus ihm dargestellte Capronsäure **163**, 193.

—, über Nonylsäure aus dem Octylalkohol des Heracleumöls **164**, 333.

Friedel (C.), über ein Siliciumsubchlorür **163**, 144.

G.

Glaser (C.) und Graebe (C.), vgl. Graebe und Glaser.

Gorup-Besanez (E. v.), über die chemischen Bestandtheile der Blätter von Ampelopsis hederacea **161**, 225.

—, über die Ozonreactionen der Luft in der Nähe von Gradirhäusern **161**, 232.

Graebe (C.), über die Dampfdichten einiger hochsiedender aromatischer Verbindungen **163**, 361.

Graebe (C.) und Glaser (C.), über Carbazol **163**, 343.

Grünzweig (C.), über Buttersäuren verschiedenen Ursprungs **162**, 193.

Gruner (L.), über die Spaltung des Kohlenoxyds unter gemeinsamer Einwirkung von metallischem Eisen und Eisenoxyden **161**, 122.

H.

Habermann (J.), über die Dextronsäure **162**, 297.

Hautefeuille (P.) und Troost (L.), vgl. Troost und Hautefeuille.

Hesse (O.), Beiträge zur Kenntniſs der Opiumbasen Suppl. **8**, 261.

Hübner (H.), wie entsteht die Salicylsäure aus der Brombenzoësäure vom Schmelzpunkt 155°? **162**, 71.

J.

Jarisch (A.), Untersuchungen über die anorganischen Bestandtheile des Bluts **163**, 236.

K.

Kachler (J.), Studien über die Verbindungen aus der Camphergruppe (zweite Abhandlung) **162**, 259.

—, Studien über die Verbindungen aus der Camphergruppe (dritte Abhandlung) **164**, 75.

Kekulé (A.), über einige Condensationsproducte des Aldehyds **162**, 77.

—, über einige Condensationsproducte des Aldehyds (Fortsetzung) **162**, 309.

Kekulé (A.) und Dittmar (W.), über eine aromatische Glycolsäure **162**, 337.

Kekulé (A.) und Zincke (Th.), über das sogenannte Chloraceten und die polymeren Modificationen des Aldehyds **162**, 125.

Klein (C.), krystallographische Untersuchungen **161**, 363.
Knapp (C.), über den Einfluſs der Kali- und Natronsalze auf die Alkoholgährung **163**, 65.
Kölle (R.), über Sulfoparaoxybenzoësäure **164**, 150.
Kraut (K.), Berichtigung **164**, 159.
Kuhlberg (A.) und Beilstein (F.), vgl. Beilstein und Kuhlberg.
Kullhem (H. A.), über eine neue Nitrosäure **163**, 231.
Kurtz (C. M.), über einige Derivate des Butyrons **161**, 205.

L.

Ladenburg (A.), über die Reductionsproducte des Kieselsäureäthers und deren Derivate **164**, 300.
Laubenheimer (A.), zur Constitution des Natriumäthylats **164**, 280.
—, Verhalten des Milchzuckers zu Kaliumpermanganat **164**, 283.
—, über das Vorkommen des Benzylalkohols im flüssigen Storax **164**, 289.
—, über die Aethyläther der Fumarsäure **164**, 294.
Liebermann (C.), über Naphtazarin **162**, 328.
Liebermann (C.) und Chojnacki (C.), über Rufiopin **162**, 321.
Liebermann (C.) und Dorp (W. A. van), Beiträge zur Kenntniſs des Cochenillefarbstoffs **163**, 97.
Liebig (J. v.), zur Geschichte der Entdeckung des Chloroforms **162**, 161.
—, über den Kochsalzgehalt des Extractum carnis **162**, 369.
Linnemann (E.), über die Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern **161**, 15 und 175.
Linnemann (E.), Synthese des normalen Propylalkohols **161**, 18.
—, die reinen normalen Propylverbindungen **161**, 26.
—, Umwandlung des normalen Propylalkohols in Isopropylalkohol **161**, 43.
—, Synthese des normalen Butylalkohols **161**, 178.
—, die reinen normalen Butylderivate **161**, 190.
—, über die Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern (Fortsetzung) **162**, 1.
—, über Siedepunktsdifferenzen **162**, 39.
—, vorläufige Mittheilungen **163**, 95.
—, vorläufige Mittheilungen **163**, 369.
Linnemann (E.) und Zotta (V. v.), Reduction der Ameisensäure zu Formaldehyd und Methylalkohol **161**, 15.
—, Synthese der normalen Buttersäure **161**, 175.
Lossen (W.), über Benzoylderivate des Hydroxylamins **161**, 347.
Ludwig (E.), über die Einwirkung der Chromsäure auf Kohlenoxyd, Wasserstoff, Grubengas und Aethylen **162**, 47.
—, Beiträge zur Gasanalyse **162**, 58.

M.

Maly (R.), Meine Schluſsuntersuchungen über die Abietinsäure **161**, 115.
—, künstliche Umwandlung von Bilirubin in Harnfarbstoff **161**, 368.
—, Untersuchungen über die Gallenfarbstoffe. Dritte Abhandlung: Umwandlung von Bilirubin in Harnfarbstoff **163**, 77.
Marignac (C.), über die specifische Wärme, Dichte und Aus-

dehnung einiger Lösungen Suppl. **8**, 335.

Menschutkin (N.), Amide und Anilide der Bernsteinsäure, deren Eigenschaften und gegenseitige Beziehungen **162**, 165.

—, Notiz über Succinanilid **162**, 187.

Michaelis (A.), über die Constitution der Phosphorverbindungen **164**, 9.

Mohr (Fr.), über den Einfluſs einer Veränderung des spec. Gewichtes auf den Schmelzpunkt **162**, 61.

N.

Nahapetian (A.), über das Triäthylcarbinol **162**, 44.

P.

Patera (A.), über Flammenschutzmittel **161**, 282.

Pierre (J.) und Puchot (E.), Untersuchungen über die Producte der Destillation der Gährungsalkohole **163**, 253.

Popoff (A.), über die Oxydation der Ketone **161**, 285.

—, die Oxydation der Ketone als Mittel zur Bestimmung der Constitution der fetten Säuren und der Alkohole **162**, 151.

Prianichnikow (J.), über das Dimethylpseudopropylcarbinol **162**, 67.

Priwoznik (E.), über die Veränderung einer Bronze durch langes Liegen in der Erde **163**, 371.

—, ein Beitrag zur Bildung von Schwefelmetallen **164**, 46.

Puchot (E.) und Pierre (J.) vgl. Pierre und Puchot.

R.

Rad (A. v.), über Allylsulfonsäure und einige ihrer Salze **161**, 218.

Rathke (B.), über die Einwirkung von schwefligsaurem Kali auf CCl^3 enthaltende Körper **161**, 149.

—, über einige Fälle der Bildung chemischer Verbindungen bei unzureichenden Verwandtschaften **161**, 171.

Raoult (F. M.), Umwandlung von Rohrzucker in Glucose durch Einwirkung des Lichtes **162**, 272.

Riese (F.), über die Einwirkung von Natrium auf krystallinisches Dibrombenzol **164**, 161.

—, über Betadibrombenzol **164**, 176.

Roscoe (H. E.), über einige Wolframverbindungen **162**, 349.

Rose (H.), über Sulfosäuren des Mesitylens **164**, 53.

S.

Salkowski (H.), über die Chrysanissäure **163**, 1.

Sarnow (C.), über eine aus Crotonchloral erhaltene Monochlorcrotonsäure **164**, 93.

Schiff (H.), zur Constitution des Aesculins **161**, 71.

—, über Gallussäure und Gallussäureäther **163**, 209.

—, über Anhydride der Salicylsäure **163**, 218.

—, über die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf einige Säuren **163**, 229.

Schmiedeberg (O.) und Schultzen (O.), Untersuchungen über die Kynurensäure und deren Zersetzungsproduct, das Kynurin **164**, 155.

Schneider (W. v.), über Pollen und Wachsbildung **162**, 235.

Schorlemmer (C.), über die normalen Paraffine **161**, 263.

Schreder (J.), über ein neues Derivat der Styphninsäure **163**, 297.
Schreiner (Ph.), über die chemischen Bestandtheile von Melolontha vulgaris **161**, 252.
Schultzen (O.) und Schmiedeberg (O.) vgl. Schmiedeberg und Schultzen.
Schwanert (H.), über Bestimmung der Harnsäure **162**, 153.
Senhofer (C.), über Toluoldisulfosäure und einige Abkömmlinge derselben **164**, 126.
Senhofer (C.) und Barth (L.) vgl. Barth und Senhofer.
Sintenis (Fr.), Beiträge zur Kenntnifs der Benzyläther **161**, 329.
Smith (J. L.), über Wasserbäder mit constantem Niveau **163**, 191.
Stenhouse (J.), Beiträge zur Geschichte des Orcins. Ueber Chlor- und Bromsubstitutionsproducte des Orcins **163**, 174.
—, über Fucusol **163**, 185.
Struve (H.), über die Einwirkung des activen Sauerstoffs auf Pyrogallussäure **163**, 160.

T.

Troost (L.) und Hautefeuille (P.), über die scheinbare Verflüchtigung des Siliciums **162**, 292.
—, über Subchlorüre und Oxychlorüre des Siliciums **163**, 146.

U.

Urech (F.), über einige Cyanderivate des Acetons **164**, 255.

W.

Wartha (V.), über die directe Oxydation des Anthrachinons durch Kalihydrat **161**, 305.
Weselsky (P.), über die Azoverbindungen des Resorcins **162**, 273.
—, über das Mononitroresorcin **164**, 1.
Wislicenus (J.), Beobachtungen über die sogenannten Anhydride der Milchsäure **164**, 181.
Wöhler (F.), Analyse des Meteoreisens von Ovifak in Grönland **163**, 247.
—, Reduction des Thalliums aus dem Chlorür **164**, 74.
Wreden (F.), zur Kenntnifs der Camphersäure **163**, 323.

Z.

Zincke (Th.), über eine neue Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe **161**, 93.
Zincke (Th.) und Franchimont (A.) vgl. Franchimont und Zincke.
Zincke (Th.) und Kekulé (A.) vgl. Kekulé und Zincke.
Zotta (V. v.) und Linnemann (E.) vgl. Linnemann und Zotta.

Ausgegeben am 23. October 1872.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

